PLASMAENTSCHWEFELUNG VON

MERCAPTANEN, THIOETHERN, DISULFIDEN UND SULFONEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

PETER HENNE

aus Göppingen

1980

PLASMAENTSCHWEFELUNG VON

MERCAPTANEN, THIOETHERN, DISULFIDEN UND SULFONEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

PETER HENNE

aus Göppingen

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 11. März 1980

Dekan: Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Suhr
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Rundel

A b s t r a c t

HENNE, Peter:

PLASMAENTSCHWEFELUNG VON MERCAPTANEN, THIOETHERN, DISULFIDEN UND SULFONEN

Die Entschwefelung von Mercaptanen, Thioethern, Disulfiden und Sulfonen wurde im Plasma einer Glimmentladung systematisch untersucht. Die bekannte Tendenz, daß im Plasma die schwächste Bindung im Molekül bevorzugt bricht, zeigt sich auch an C-S-Bindungen.

Alle genannten Verbindungsklassen können im Plasma entschwefelt werden. Mercaptane und Thioether verlieren H_2S, Disulfide spalten S_2 ab und Sulfone eliminieren SO_2 bzw. SO. Die Umsetzung von Dibenzothiophen-5,5-dioxid verläuft mit hoher Selektivität und guten Ausbeuten zu Biphenylen. Dieses Verfahren ist für die präparative Darstellung von Biphenylen geeignet. Benzokondensierte Thiophene, die im Plasma nur schwer umzusetzen sind, lassen sich so nach ihrer Umwandlung zum Sulfon leicht entschwefeln.

Ähnlich hohe Umsätze und Entschwefelungen wie bei der Umsetzung von Sulfonen erzielt man durch Zusatz von Sauerstoff zum Plasma.

Die Selektivität der Plasmaumsetzungen ist bei Sulfonen ziemlich hoch, wogegen bei den meisten Mercaptanen, Thioethern und Disulfiden noch kleinere schwefelfreie Moleküle entstehen. Diese weniger selektive Stoffwandlung könnte zur Entschwefelung von Erdöl dienen.

Die Umsatzraten der Versuche liegen oft bei 7o - 1oo %, und man erhält zugleich hohe Ausbeuten an schwefelfreien Substanzen.

Der im Labormaßstab ermittelte Energiebedarf von 1o kWh je kg umgesetzten Materials liegt in der Größenordnung der industriell genutzten Plasma-Acetylensynthese und läßt sich sicher noch verbessern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549627_0038

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Suhr durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer danke ich für das Interesse und Verständnis, das er mir bei der Durchführung der Arbeit entgegenbrachte.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Dem Land Baden-Württemberg danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Inhalt

	Vorwort	1
1.	Die Grundlagen der Plasmachemie	
1.1.	Geschichtliches und heutige technische Anwendung	2
1.2.	Der Plasmazustand	
1.2.1.	Definition	3
1.2.2.	Thermische und nichtthermische Plasmen	3
1.2.3.	Elementarprozesse im Plasma	4
1.2.3.1.	Anregung und Ionisierung von Molekülen	4
1.2.3.2.	Reaktionen von Teilchen im Plasma	6
1.3.	Komplexität des Reaktionsgeschehens und Aufklärung von Mechanismen	8
2.	Aufgabenstellung	1o
3.	Spezieller Teil	
3.1.	Untersuchung von Mercaptanen im Plasma	
3.1.1.	n-Heptylmercaptan	11
3.1.2.	n-Octylmercaptan	2o
3.1.3.	Cyclohexylmercaptan	24
3.1.4.	Thiophenol	28
3.2.	Untersuchung von Thioethern im Plasma	
3.2.1.	Di-n-Heptylthioether	34
3.2.2.	Di-n-Octylthioether	4o
3.2.3.	Cyclohexylphenylthioether	45
3.2.4.	Thioanisol	51
3.2.5.	Diphenylthioether	58
3.3.	Untersuchung von Disulfiden im Plasma	
3.3.1.	Di-n-Heptyldisulfid	65
3.3.2.	Diphenyldisulfid	7o
3.3.3.	Dibenzyldisulfid	75

3.4.	Untersuchung cyclischer Schwefelverbindungen im Plasma	
3.4.1.	Thiophen	79
3.4.2.	Benzo[b]thiophen	83
3.4.3.	Dibenzothiophen	89
3.4.4.	Thianthren	95
3.5.	Untersuchung von Sulfonen im Plasma	
3.5.1.	Dibenzothiophen-5,5-dioxid	1oo
3.5.2.	Benzo[b]thiophen-1,1-dioxid	1o5
3.5.3.	Fluorenon + SO_2	1o9
4.	Zusammenfassung	11o
5.	Experimenteller Teil	
5.1.	Die Apparatur	114
5.2.	Auswertung der Versuche	
5.2.1.	Gaschromatographie	116
5.2.2.	Analysen mit einem GC-MS System	117
5.2.3.	Die rechnerische Auswertung	117
5.2.4.	Fehlerbetrachtung	125
5.2.4.1.	Apparative Ungenauigkeiten	125
5.2.4.2.	Fehler bei der Versuchsdurchführung	125
5.2.4.3.	Fehler bei der Versuchsauswertung	125
5.3.	Die eingesetzten Substanzen	126
6.	Literaturverzeichnis	133
	Lebenslauf	

Vorwort

Die Plasmachemie befaßt sich mit chemischen Reaktionen in ionisierten Gasen. Sie ist keineswegs eine Neuheit in der Chemie, denn die ersten belegten Versuche in Plasmen liegen beinahe zweihundert Jahre zurück. Berühmte Namen wie Berthelot und Siemens sind in die Geschichte der Plasmachemie eingegangen, doch bis zur Mitte unseres Jahrhunderts standen diese Umsetzungen immer ein wenig am Rande der chemischen Forschung, nicht zuletzt wegen der für damals sehr unübersichtlichen Reaktionsweisen. Erst mit der Entwicklung moderner analytischer Methoden, vor allem der Spektroskopie, wurde ein Einblick in die Mechanismen des Plasmas möglich.

Die organische Plasmachemie, die das Verhalten organischer Moleküle unter Plasmabedingungen untersucht, ist ein noch junges Spezialgebiet, das seit den spektakulären Versuchen mit Funkenstrecken in einer Uratmosphäre großen Aufschwung erfuhr [1]. In jenen Tagen konnten zum ersten Mal Aminosäuren auf diese Art in der "Ursuppe" erzeugt werden.

Seit 1968 befaßt sich der Arbeitskreis um H. Suhr in Tübingen mit der Problematik organischer Stoffumwandlungen im Plasma. Von den anfangs phänomenologischen Untersuchungen ist man mittlerweilen zu genaueren Untersuchungs- und Messmethoden gelangt. Einen Beitrag zum Verhalten organischer Schwefelverbindungen im Plasma versucht die folgende Arbeit zu geben.

1. Die Grundlagen der Plasmachemie

1.1. Geschichtliches und heutige technische Anwendung

Die ersten plasmachemischen Versuche wurden 1796 veröffentlicht [2]. Damals brannte eine Funkenentladung in Ethylen und Chemiker erhielten ein Öl, dessen Zusammensetzung sie nicht klären konnten.

Siemens, der 1857 Einzelheiten über seinen Ozonisator mitteilte [3], gelang die Synthese von Ozon, und er gab mit diesem Gerät den damaligen Plasmachemikern ein neues, leichter als die Funkenentladung anzuwendendes Präparations-Verfahren in die Hand.

Um die Jahrhundertwende, als elektrischer Strom auch in hohen Spannungen und Stromstärken beherrscht wurde, begann die Chemie in Lichtbögen. Stellvertretend für viele Versuche sei hier die Synthese von NO durch Luftverbrennung von Birkeland und Eyde [4] genannt, die dieses Verfahren bis zur technischen Reife entwickelten. In den zwanziger Jahren unseres Jahrhunderts arbeiteten bekannte Chemiker wie Anderson [5], Bonhoeffer [6] und Wood [7] an der Weiterentwicklung der Plasmachemie.

Heute wird die Plasmachemie großtechnisch im sog. Hüls-Prozeß zur Darstellung von Acetylen aus Methan eingesetzt. Kleine Anwendungen fand man in der Metallurgie zur Reduktion Metallchloriden, -oxiden und Mineralien sowie zur Sphäroidisierung von Metallteilchen.

Mit der Plasma-Sprühtechnik ("plasma-spraying") lassen sich dünnste Metall- bzw. Metalloxidschichten auf beliebige Materialien aufbringen und abtragen.

Plasmaschweißen von Metallen ist inzwischen eine Standardmethode.

In der Technik härtet man Oberflächen verschiedenster Kunststoffe im Plasma (PE, PVC, PTFE).

Ein zur Zeit stark expandierendes Feld der Plasmachemie ist die Herstellung und Verarbeitung von Halbleitermaterialien. In mehreren Arbeitsgängen erhält man aus dem Roh-Silicium Halbleiter (z.B. Transistoren) für die Elektronik. Die Reinigung des Rohmaterials erfolgt mit einem Plasmastrahl in einer Art Zonenschmelzverfahren, die Halbleiterplättchen werden mit Fluorkohlenwasserstoffen im Plasma geätzt und mit einem Sauerstoffplasma oxidiert.

1.2. Der Plasmazustand

1.2.1. Definition

Plasma wird als der vierte Zustand der Materie bezeichnet [8]. Dies geschieht durchaus zu recht, denn vom gasförmigen Zustand, aus dem ein Plasma durch Energiezufuhr entstehen kann, unterscheidet es sich stark. Moleküle, Atome, Radikale, Ionen, Elektronen und Photonen verleihen ihm seine speziellen Eigenschaften. Charakteristisch ist vor allem die Leitfähigkeit, die bis nahe an die Leitfähigkeit von Metallen herankommen kann.

Da in einem Plasma immer gleich viel positive wie negative Teilchen vorhanden sind, ist es nach außen gesehen neutral, man spricht von "Quasineutralität".

1.2.2. Thermische und nichtthermische Plasmen

Unter thermischen Plasmen oder besser Plasmen in thermischem Gleichgewicht, versteht man solche Gasentladungen, bei denen alle Teilchen die gleiche Temperatur besitzen.

Wenn die Temperaturen der einzelnen Partikel verschiedene Werte haben, handelt es sich um ein nichtthermisches Plasma.

Nach der kinetischen Gastheorie ist die Temperatur proportional der mittleren Translationsenergie der Teilchen. Aus dieser Kenntnis und dem Boyle-Gay-Lussac'schen

Gesetz läßt sich ableiten:

$$\frac{1}{2} m v_m^2 = \frac{3}{2} kT$$

(v_m = mittlere Teilchengeschwindigkeit, k = Boltzmann-Konstante).

Da nun Elektronen sehr viel kleiner sind und eine geringere Masse besitzen, erreichen sie höhere Geschwindigkeiten und damit höhere Temperaturen als die ebenfalls im Plasma vorkommenden Ionen. Dies ist jedoch nur möglich bei niederen Drucken, wo die Elektronen große freie Weglängen haben (< 5o Torr), bei Normaldruck- oder Überdruckplasmen geben sie ihre überschüssige Energie durch Stoßprozesse rasch ab und man erhält ein thermisches Plasma. Elektronentemperaturen in nichtthermischen Plasmen können um Größenordnungen höher sein, als die Temperatur der schwereren Teilchen und 1o ooo bis 1oo ooo K erreichen [9].

1.2.3. Elementarprozesse im Plasma

Die nun folgende Betrachtung bezieht sich vor allem auf Prozesse in nichtthermischen Plasmen, die sich zum Teil von den Reaktionsweisen in thermischen Plasmen stark unterscheiden. Da die nachfolgende Arbeit sich mit Reaktionen in einer Glimmentladung befaßt, sei diese Vereinfachung erlaubt.

1.2.3.1. Anregung und Ionisierung von Molekülen

Die Energieübertragung im Plasma erfolgt durch Stoßprozesse. Dabei sind vor allem unelastische Stöße interessant, denn bei einem solchen Stoß wird ein Teil der kinetischen Energie der beiden stoßenden Teilchen in innere Energie übergeführt.

Im Plasma vorhandene Elektronen nehmen ihre kinetische Energie aus dem von außen angelegten elektrischen Feld auf. Da sie fortwährend sowohl elastischen als auch un-

elastischen Stößen mit anderen Teilchen im Plasma und mit der Gefäßwand ausgesetzt sind, stellt sich bald ein Energiespektrum ähnlich einer Boltzmann-Verteilung ein [10]. Das Maximum dieser Kurve liegt für die hier angesprochene Glimmentladung bei etwa 3 bis 5 eV, nur wenige Elektronen erreichen 12 bis 15 eV. Die Messungen mit Photoelektronenspektroskopie und Massenspektroskopie lassen exakte Aussagen über das Ionisierungspotential einzelner Moleküle zu. Diese Werte liegen für viele organische Verbindungen bei 8 bis 1o eV und darüber, so daß zwar der "schnelle Schwanz" der Elektronen ionisieren könnte, aber der sehr viel grössere Anteil an weniger energiereichen Elektronen für diesen Prozeß ungeeignet wäre.

Ein großes organisches Molekül besitzt sehr viele Niveaus von Rotations- und Schwingungsenergie, die schon mit beliebig kleinen Elektronenenergien angeregt werden können. Auf diese Weise angeregte Teilchen können entweder unter Verlust eines Lichtquants in den Ausgangszustand übergehen, oder durch weitere Stöße auf immer höhere Niveaus gehoben werden.

Theoretische wie experimentelle Arbeiten haben gezeigt [11], daß der Ionisierungs-Wirkungsquerschnitt für ein angeregtes Teilchen größer ist, als für eines im Grundzustand. Das bedeutet, daß vorwiegend schon (stufenweise) angeregte Moleküle ionisiert werden.

Die Wahrscheinlichkeit für einen ionisierenden Elektronenstoß steigt sehr stark mit zunehmender Elektronenenergie an und erreicht bei 3o bis 5o eV ihr Maximum. Bei höherer Elektronenenergie nimmt die Wahrscheinlichkeit wieder ab.
Da so energiereiche Elektronen nur in sehr geringen Konzentrationen in Glimmentladungen auftreten, werden beide Vorgänge, die stufenweise Anregung der Moleküle bis zur Ionisation und die direkte Ionisation mit "schnellen" 12 bis 15 eV Elektronen stattfinden.

1.2.3.2. Reaktionen von Teilchen im Plasma

Ein Plasma ist nur dann über längere Zeit stabil, wenn Bildung und Rekombination von Teilchen im Gleichgewicht stehen (sog. Stationaritätsbedingung).

Für die Rekombination kommen zunächst die Reaktionen von positiven Ionen mit Elektronen und die von positiven mit negativen Ionen in Frage. Eine einfache Ladungsübertragung entzieht ebenfalls dem Plasma geladene Teilchen. An dieser Reaktion muß ein drittes Teilchen mitwirken, das bei einem Dreierstoß kinetische Energie aufnimmt.

$$A^+ + B^- + C \longrightarrow AB + C_{kin}$$

Der "dissoziative Angriff" eines Elektrons auf ein positives Molekülion läßt nur (angeregte) Neutralteilchen oder Radikale zurück.

$$e + AB^+ \longrightarrow (AB)^* \longrightarrow A^* + B \; (+ h\nu)$$

Überschüssige innere Energie kann entweder als Photon abgegeben werden oder sich in kinetische Energie umwandeln.

Neutralteilchen können mit Elektronen unter Bildung von negativen Ionen reagieren. Dieser Vorgang läuft bevorzugt mit Elektronen von wenigen eV Energie ab, und ist daher eine in nichtthermischen Plasmen begünstigte Reaktion.

$$AB + e \longrightarrow AB^- + h\nu$$

Eine "dissoziative Anlagerung" ist ebenfalls möglich:

$$AB + e \longrightarrow A^- + B$$

Negative Molekülionen reagieren meist weiter [9]:

$$AB^- \longrightarrow A^- + B$$

Neutralteilchen und Ionen können bei einem Stoß Ionen-Molekül-Komplexe bilden. Dabei entsteht z.B. aus einem Wassermolekül und einem Wasserstoffmolekül-Ion H_3O^+ und ein Wasserstoffatom [12].

$$H_2^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + H$$

Ionen-Molekül-Komplexe treten nur bei Drucken von $> 10^{-2}$ Torr auf [13,14]. Ihre Lebensdauer liegt in der Größenordnung von 10^{-6} sec. Die Reaktionen, die zu den Komplexen führen, haben nur eine sehr niedrige Aktivierungsschwelle von 1 bis 3 kcal/Mol (entspricht 10^{-1} eV kinetischer Energie). Deshalb sind sie in der Hochdruckmassenspektroskopie sehr zahlreich beobachtet worden [12].

Bonhoeffer [6b] fand, daß 15 cm von einer Wasserstoffentladung nur 3×10^6 Ionen in einem cm^3 enthalten sind. Betrachtet man die hohen Umsatzraten, erkennt man, daß die Reaktionen im Plasma nicht nur über ionische Zustände ablaufen können. Neben den oben geschilderten Reaktionstypen gibt es noch die außerordentlich zahlreichen Reaktionen, an denen Radikale beteiligt sind. Radikale lassen sich mit spektroskopischen Methoden im Plasma nachweisen, z.B. CH_3, C_6H_5 und SH [9].

Der Wirkungsquerschnitt für Radikalkombinationen ist hoch, fast jeder Stoß führt zu einer Verbindung der Partner. Die Aktivierungsenergie dafür liegt nahe bei 0 und Radikale können je nach Struktur sehr lange Lebensdauern haben. Die wichtigsten Reaktionsmechanismen von Radikalen im Plasma sind:

Kombination

$$2\ C_2H_5\cdot \longrightarrow C_4H_{10}$$

Disproportionierung

$$2\ C_2H_5\cdot \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6$$

wobei die Aktivierungsenergie für die Disproportionierung höher ist als für die Kombination.

Erhöht man die Oberfläche eines Plasmareaktors (z.B. durch eingefüllte Glaskugeln) so lassen sich Änderungen in der Produktzusammensetzung feststellen [15]. An der "Wand" des Gefäßes laufen viele verschiedene Reaktionen ab. Bei Stoßprozessen an der Wand kann diese als Partner fungieren und z.B. Ladungsaustausch oder Energieaustausch auf andere Teilchen ermöglichen. Da die Wand infolge ambipolarer Diffusion sich negativ auflädt, sind Rekombinationsreaktionen dort sehr wahrscheinlich. Betrachtet man eine Hochspannungsglimmentladung, so ist die Kathode als Wand für die Aufrechterhaltung dieser Entladung unbedingt notwendig, da Sekundärionen durch Ionenaufprall auf die Kathode emittiert werden [16].

1.3. Komplexität des Reaktionsgeschehens und Aufklärung von Mechanismen

"This great complexity of reactive species in systems which may have had only one initial reactant creates a serious problem for the chemists investigating reaction mechanisms. Even assuming that only one species among the many is responsible for a specific reaction, how can it be identified with any degree of certainty ?" Mc Taggert [9].

Dieser Satz spricht die Probleme aus, vor denen die Plasmachemie auch heute noch oft steht. Die Erstellung von Reaktionsmechanismen setzt meist die Erfahrung des Plasmachemikers voraus, der aufgrund der vielen nun schon bekannten Plasmareaktionen die Möglichkeit hat, Analogieschlüsse zu ziehen. Für die Aufklärung dieser Mechanismen ist nicht nur die genaue Kenntnis der Zusammensetzung von Produktgemischen von Bedeutung, sondern es können auch andere Untersuchungsmethoden herangezogen werden wie z.B. Massenspektroskopie, Photolyse, Pyrolyse und Radiolyse. Sie zeigen manchmal Ähnlichkeiten zur Plasmachemie, obwohl sie über wesentlich andere Anregungsmechanismen verlaufen.

Die Massenspektroskopie, besonders bei niedrigen Ionisierungsenergien, gibt sehr oft Hinweise auf die wichtigsten Fragmentierungsprozesse von Molekülen. Allerdings wird dabei dem Molekül die Ionisierungsenergie bei einem einzigen Stoß vermittelt, und dieser Prozeß ist im Plasma nur wenig wahrscheinlich. Die Elektronen in der Ionenquelle des Massenspektrometers sind außerdem nicht monochromatisch, so daß durchaus auch energiereichere Elektronen zur Ionisation beitragen.

Auch Photolyse und Pyrolyse lassen in begrenztem Maße Analogieschlüsse zum Plasmageschehen zu, doch treten hier nur sehr selten Ionen auf, die im Plasma doch maßgebend an den Reaktionen beteiligt sind.

Die Radiolyse schließlich arbeitet mit sehr hohen Anregungsenergien mit γ-Strahlen bzw. Kernteilchen, so daß Vergleiche zur Plasmachemie nur noch begrenzt möglich sind.

Bei den meisten Plasmareaktionen beobachtet man von Fall zu Fall eine wechselnde Übereinstimmung des Verhaltens eines Moleküls mit einer der oben angeführten Untersuchungsmethoden.

2. Aufgabenstellung

Bereits 195o wurde ein Plasmaverfahren zur Entschwefelung von Erdöl patentiert [17]. Einige nachfolgende Veröffentlichungen befassten sich mit der Umsetzung schwefelhaltiger Verbindungen im Plasma, jedoch nicht unter dem Aspekt der Entschwefelung [18,19,2o].

Bisher fehlte eine systematische experimentelle Untersuchung der Plasmaentschwefelung.

Die Entschwefelung im Plasma erschien aussichtsreich, denn bei Plasmareaktionen bricht vorwiegend die schwächste Bindung im Molekül, und die Bindungsenergie von C-S-Bindungen liegt um mindestens 1o kcal/Mol unter der von C-C-Bindungen.

Ziel der Arbeit war, das Plasmaverhalten organischer Schwefelverbindungen in Abhängigkeit von ihrer Struktur zu erfassen. Dazu sollte ein breites Spektrum an Mercaptanen, Thioethern und Disulfiden untersucht werden. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sollten es ermöglichen, Reaktionen ähnlicher Moleküle vorherzusagen.

Eine plasmachemische Reaktion ist von vielen Parametern abhängig. Durch sinnvolle Variation von Senderleistung, Destillationsgeschwindigkeit, Temperatur usw. sollte versucht werden selektiv oder unselektiv zu entschwefeln. Beide Prozeßvarianten sind interessant, die erste für die präparative Chemie, die zweite für die Erdölindustrie.

Andere Untersuchungsmethoden wie Pyrolyse, Photolyse, Radiolyse und Massenspektroskopie ähneln in ihren Reaktionen manchmal den im Plasma beobachteten Vorgängen. Obwohl sich die Anregungsmechanismen zum Teil von denen des Plasmas unterscheiden, können ihre Ergebnisse zur Interpretation der Plasmareaktionen benutzt werden.

3. Spezieller Teil

3.1. Untersuchungen von Mercaptanen im Plasma

3.1.1. n-Heptylmercaptan

Heptylmercaptan läßt sich in verschiedenen Erdölen [22] gaschromatographisch nachweisen.

Die Entschwefelung mit einem MoS_3-Katalysator erbrachte bei 26o °C in 58 bis 75 %-iger Ausbeute Heptan.

Läßt man Licht auf Heptylmercaptan einwirken, entstehen Wasserstoff (99,1 Mol%) und Schwefelwasserstoff (o,9 Mol%)[23]. Die Autoren schlagen einen Kettenmechanismus vor:

$$RS\cdot + RSH \longrightarrow RSSR + H\cdot$$
$$H\cdot + RSH \longrightarrow RS\cdot + H_2$$

Dieser führt zu den beiden Produkten Diheptyldisulfid und Wasserstoff.

Im Massenspektrometer (Abb. 1) ist diese Wasserstoffabspaltung nicht zu beobachten. Im 7o eV Spektrum ist das stärkste Fragment ein $C_5H_{10}^+$ Ion. Auch um eine bzw. zwei CH_2-Gruppen verkleinerte Fragmente sind bei m/e = 56 bzw. m/e = 42 entstanden. Bemerkenswert ist, daß sich ein C_6-Ion (m/e = 83) nur in geringer Intensität bildet. Die Abspaltung von H_2S verläuft leicht und in einem Schritt, da keine entsprechenden M-1 bzw. M-2 Fragmente nachzuweisen sind.

Im 15 eV Massenspektrum ist die Gruppe um m/e = 42 nicht mehr vorhanden, Molpeak und m/e = 98 haben relativ zur Intensität der anderen Fragmente zugenommen.

Heptylmercaptan wurde im Plasma ohne Zusätze, sowie unter Zumischung von H_2, O_2 und NO untersucht. In den folgenden Abschnitten sind diese Versuchsergebnisse zusammengefaßt (siehe Tabellen).

Die Versuche A, E, B, C sind ohne Zusätze durchgeführt worden. Die Senderleistung wurde dabei zwischen 2o und

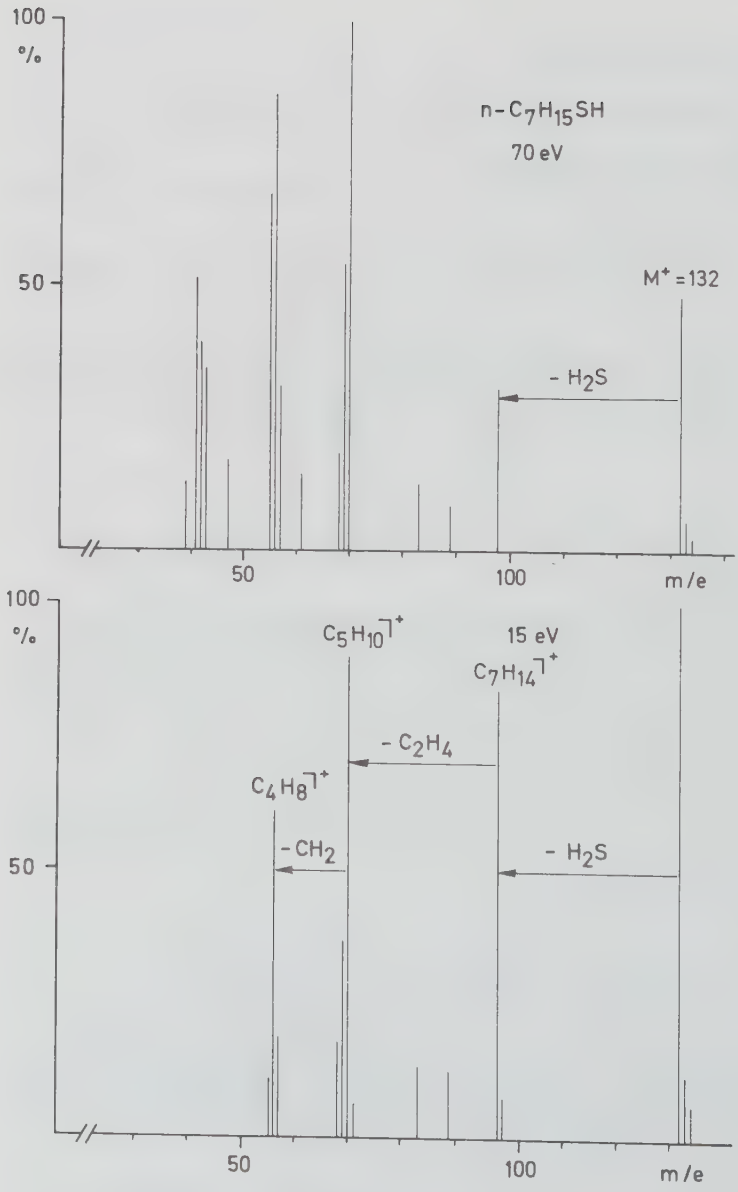

100
%
n-C7H15SH
70 eV
50
M+ =132
- H2S
50
100
m/e
100
%
C5H10⁺
15 eV
C7H14⁺
- C2H4
C4H8⁺
- CH2
- H2S
50
50
100
m/e

Abb. 1

n-Heptylmercaptan R = C_7H_{15}

Substanz (%)/Versuch Nr.	A	E	B	C	F
Hepten	53,4	45,6	41,o	-	22,4
Heptan	8,8	12,2	5,1	-	9,o
$C_{10}H_{12}$	1,8	o,9	3,9	27,o	2,5
Propylthiophen	1,1	1,o	o,8	2,7	12,6
$RSCH_3$	4,9	6,o	3,7	2,8	3,8
RSC_2H_5	3,5	3,2	3,3	2,8	2,4
RSC_3H_5	3,2	3,5	12,2	27,5	6,5
RSC_3H_7	2,9	2,5	2,1	1,9	1,5
RSC_4H_9	1,3	1,6	o,6	o,9	o,9
RSR	1,2	1,1	o,8	6,9	1,7
RSSR	15,o	12,3	19,1	2o,6	24,6
nicht identifiziert	2,9	1o,o	2,2	6,7	25,7
Wasserstoffzusatz (l/h)	-	-	-	-	4
Umsatz (GC)	39,9	38,5	27,4	3,7	4,5
Senderleistung (W)	65	5o	4o	2o	5o
Versuchsdauer (min)	2o	3o	27	15	3o
Eingesetzte Menge (g)	2,95	2,52	2,95	2,1	2,36
Kaltemperatur (°C)	3o	3o	3o	35	5o
Polymer (geschätzt) (%)	o	o	o	o	o
Korrigierter Umsatz (%)	44,8	43,5	3o,9	4,2	5,2
Schwefel im Ausgang (%)	24,2	24,2	24,2	24,2	24,2
Schwefel im Produkt (%)	7,2	6,7	1o,1	13,4	12,3
Produktentschwefelung (%)	75,6	77,4	64,8	51,4	56,2
Entschwefelung des Destillats (%)	33,9	33,7	2o,o	2,2	2,9
Ausbeute (g/kWh)	61,o	43,9	5o,7	17,7	4,9
Schwefel entfernt (g/kWh)	11,2	8,2	7,9	2,2	o,7

65 W variiert. Bei niedriger Leistung (Versuch C) ändert sich die Zusammensetzung des Produktgemisches stark. Die Analyse ist jedoch bei so kleinen Umsätzen mit relativ großen Fehlern behaftet. Man wird also diesen Versuch nur zu Trendbetrachtungen benützen können.

In allen Fällen sind die Hauptprodukte Hepten und Heptan, die zusammen zwischen 62,2 und 46,1 % vom Produkt einnehmen.

Daneben entstehen eine ganze Reihe Thioether, deren eine Hälfte immer von einem Heptylrest und die andere von einer kürzeren Kette gebildet wird. Sie erreichen keine besonders hohen Ausbeuten, lediglich RSC_3H_5 nimmt bei niedrigen Leistungen zu.

Diheptylthioether ist nur in kleinen Mengen nachzuweisen. Diheptyldisulfid erhält man bei hohen Leistungen in 12 bis 5o %-igem Anteil, bei niedrigen Leistungen kann es 19 bis 2o % erreichen.

Die Umsatzziffern steigen mit höherer Leistung an, bei 65 W sind 44,8 % zu verzeichnen. Hohe Leistung begünstigt auch die Entschwefelung des Produkts, bis zu 75,6 % des Schwefels wurden entfernt. Die Ausbeute in g/kWh sind nicht besonders hoch, doch die Entschwefelung erreicht 11,2 g/kWh.

Mit Wasserstoff wurde nur ein Versuch durchgeführt, da er ein für die Entschwefelung ungünstiges Ergebnis aufweist. Der Umsatz ist sehr niedrig und auch der Anteil der schwefelfreien Produkte hat abgenommen. Dafür bildet sich mehr Propylthiophen und Diheptyldisulfid. Dies schlägt sich auch in den Entschwefelungsdaten nieder. Die Entschwefelung des Produkts beträgt nur noch 56 % und die Ausbeute an Schwefel je kWh liegt bei o,7 g.

Setzt man bei der Reaktion Stickoxid (NO) zu, erzielt man ein völlig verändertes Produktgemisch, das dominierende Hauptprodukt ist jetzt Diheptylsulfid. Man kann es bei

n-Heptylmercaptan	R = C_7H_{15}	
Substanz (%)/Versuch Nr.	O	P
Hexan	1,3	o,6
Hepten	9,8	6,3
Heptan	1,6	o,7
Ausg. Isomeres	1,o	-
$C_{1o}H_{1o}$	-	o,3
$RSCH_3$	o,4	o,3
RSC_2H_5	o,9	o,4
RSC_3H_7	15,8	o,1
RSR	-	o,5
RSSR	66,5	88,4
nicht identifiziert	2,5	o,1
NO-Zusatz (l/h)	4	4
Umsatz (GC)	59,2	99,o
Senderleistung (W)	2o	5o
Versuchsdauer (min)	2o	2o
Eingesetzte Menge (g)	2,36	2,36
Öltemperatur (°C)	5o	5o
Polymer (geschätzt) (%)	±o	±o
Korrigierter Umsatz (%)	6o,6	99,o
Schwefel im Ausgang (%)	24,2	24,2
Schwefel im Produkt (%)	19,7	21,8
Produktentschwefelung (%)	23,5	12,7
Entschwefelung des Destillats (%)	14,3	12,6
Ausbeute (g/kWh)	214,6	14o,2
Schwefel entfernt (g/kWh)	12,2	4,3

5o W in 88 %-iger Ausbeute erhalten. Demgegenüber treten alle anderen Produkte in den Hintergrund, lediglich Hepten und Heptylpropylthioether können bei niedriger Leistung noch in nennenswerten Mengen auftreten.

Der Umsatz ist bei 5o W praktisch quantitativ, jedoch ist die Entschwefelung des Produkts mit 12,7 % (5oW) oder 23,5 % (2o W) nicht besonders hoch. Die Ausbeuten je kWh sind dank der günstigen Umsatzraten ziemlich groß, die Entschwefelung bleibt jedoch niedrig.

Mit Sauerstoffzusatz wurden die Versuche G bis N durchgeführt. Bei konstanter Leistung von 5o W variierten die Versuchszeiten zwischen 1o und 48 Minuten.

Hepten und Heptan erreichen bis etwa 5o % vom Produktgemisch.

Die Thioether treten nur in geringen Mengen auf. Die Ausbeute von Diheptylthioether schwankt zwischen 17,7 und 24,7 %.

Die beiden Disulfide im Gemisch, Heptylmethyldisulfid und Diheptyldisulfid, zeigen mit verlängerter Versuchsdauer deutlich abnehmende Tendenz. Der Anteil des Diheptyldisulfids fällt z.B. von 21,6 auf 3,6 %.

Der Umsatz ändert sich mit der Versuchsdauer von 69,3 % bei 1o Minuten auf 92,6 % bei 43 Minuten. In der gleichen Weise verändert sich die Entschwefelung des Produkts von 43,3 auf 78,4 %. Da der Umsatz nicht proportional zur Versuchsdauer ansteigt, muß zwangsläufig die Ausbeute je kWh mit längeren Zeiten abnehmen. Trotzdem liegt die Entschwefelungsleistung in g/kWh auch bei den Versuchen L und K noch über 1o g.

Die Versuche M und N wurden bei gleichbleibendem Sauerstoffstrom bei verschiedenen Senderleistungen durchgeführt. Gleichzeitig mußte die Destillationsgeschwindigkeit geändert werden, damit das Plasma gleichmäßig brannte. Deswegen sind die beiden Versuche nicht unbedingt mit-

n-Heptylmercaptan R = C_7H_{15}

Substanz (%)/Versuch Nr.	H	G	J	L	K	M	N
C_5H_{10}	3,5	2,9	2,8	4,9	6,1	2,6	-
Hepten	41,8	39,4	47,2	41,4	48,7	32,5	35,4
Heptan	0,9	3,5	2,7	4,3	1,6	0,4	1,8
$C_{10}H_{10}$	1,2	0,5	1,6	1,3	1,7	-	1,1
$RSCH_3$	3,4	3,3	3,4	4,9	6,8	2,4	4,3
RSC_2H_5	5,4	2,6	2,0	2,6	3,6	4,6	2,6
$RSSCH_3$	2,6	3,0	3,0	1,8	0,9	3,3	2,7
RSR	17,7	24,7	19,3	23,6	21,9	11,5	33,4
RSSR	21,6	15,8	12,3	7,7	3,6	34,7	12,2
nicht identifiziert	6,0	4,0	5,8	7,5	5,0	8,0	6,5
Sauerstoffzusatz (l/h)	4	4	4	4	4	4	4
Umsatz (GC)	65,6	77,2	88,2	91,9	89,1	49,1	75,2
Senderleistung (W)	50	50	50	50	50	80	30
Versuchsdauer (min)	10	20	30	43	48	10	75
Eingesetzte Menge (g)	2,36	2,36	2,36	2,36	2,36	2,36	2,36
Reaktemperatur (°C)	50	50	50	50	30-50	50	30
Polymer (geschätzt) (%)	0	0	0	0	0	0	5
Korrigierter Umsatz (%)	69,3	80,2	90,1	92,6	91,0	52,6	78,3
Schwefel im Ausgang (%)	24,2	24,2	24,2	24,2	24,2	24,2	24,2
Schwefel im Produkt (%)	10,5	9,6	7,9	7,4	6,5	12,7	10,1
Produktentschwefelung (%)	63,3	66,7	73,1	75,0	78,4	54,5	65,0
Entschwefelung des Destillats (%)	43,9	53,5	65,9	69,4	71,3	28,7	50,9
Ausbeute (g/kWh)	196,1	113,5	85,0	61,0	53,7	93,2	49,3
Schwefel entfernt (g/kWh)	30,1	18,4	15,1	11,1	10,2	12,3	7,8

einander vergleichbar. Gegenüber den anderen Versuchen mit Sauerstoff sinkt die Ausbeute an Hepten und Heptan ab. Beim Versuch M entsteht dafür bis zu 34,7 % Diheptyldisulfid, bei Versuch N bis zu 35,4 % Diheptylthioether.

Die energiebezogene Ausbeute und die Entschwefelung sind beim Versuch M wegen der kurzen Versuchsdauer ungefähr in der gleichen Größenordnung wie bei den Versuchen mit 50 W Leistung. Versuch N erreicht trotz guter prozentualer Entschwefelung von Produkt und Destillat nur eine niedrige Ausbeute und Entschwefelung je kWh.

Die Entschwefelung ohne Zusatz von Gasen zeigt zwei Hauptprodukte, die miteinander in Konkurrenz stehen: Hepten und Diheptyldisulfid. Steigt die eingesetzte Energie, so erhält man mehr Hepten und weniger Disulfid. Hepten entsteht aus der Abspaltung von H_2S vom Heptylmercaptan (1). Diheptyldisulfid benötigt zwei Reaktionsschritte. Zuerst bildet sich ein Heptylthiylradikal bei der Abtrennung eines H-Atoms vom Ausgangsmolekül (2), dann dimerisieren zwei dieser Thiylradikale (3). (2) ist bei niedriger Leistung sicher die leichter ablaufende Reaktion, daher stammt der hohe Disulfidgehalt. Läßt man die Reaktion bei höherer Sendeleistung ablaufen, wird (1) bevorzugt. Die Aufspaltung der C-S Bindung führt zu Heptylradikalen (4), die mit Heptylthiylradikalen Diheptylthioether bilden können (5). Der Thioether entsteht ebenfalls bei der Reaktion eines Hepten-Moleküls mit einem Molekül des Ausgangsmaterials (6).

$$RSH \longrightarrow \text{Hepten} + H_2S \quad (1)$$

$$RSH \longrightarrow RS\cdot + H \quad (2)$$

$$RS\cdot + RS\cdot \longrightarrow RSSR \quad (3)$$

$$RSH \longrightarrow R\cdot + SH \quad (4)$$

$$R\cdot + RS\cdot \longrightarrow RSR \quad (5)$$

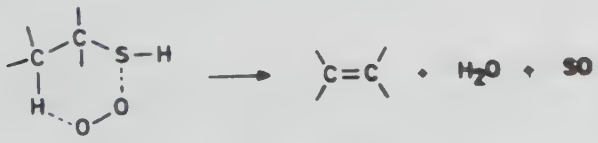
$$\text{Hepten} + RSH \longrightarrow RSR \quad (6)$$

Wasserstoffzusatz läßt den Umsatz sinken. Dies ist mög-

licherweise darauf zurückzuführen, daß ein Teil der H_2-Moleküle gespalten wird. Wasserstoffatome können wegen ihrer hohen Beweglichkeit im Plasma, Energie zur Wand transferieren, so daß Wasserstoff einen großen Teil der eingesetzten Energie dem Plasma entzieht.

Die hohen Umsätze bei NO-Zusatz, sowie die fast ausschließliche Bildung von Diheptyldisulfid,legen den Schluß nahe, daß NO vom Ausgangsmolekül sehr gut Wasserstoff abstrahieren kann und damit die Reaktion (3) stark bevorzugt wird.

Von Sauerstoff als Radikalfänger erwartet man eine ähnliche Reaktion wie von NO. Doch man erhält eine ungefähr gleichbleibende Zusammensetzung des schwefelfreien Produktgemisches wie ohne Zusätze. Bei längeren Versuchszeiten sinkt der Anteil an Diheptyldisulfid bis auf 3,6 %. Dafür entsteht Diheptylthioether, der beinahe 25 % erreichen kann. Dies wäre dadurch erklärbar, daß mit Sauerstoff zunächst mehr Hepten entsteht und dadurch die Reaktion (6) begünstigt ist. Bei einer solchen Reaktion könnte sich ein Molekül Sauerstoff an ein Mercaptanmolekül anlagern. Aus diesem günstigen Sechsring-Übergangszustand kann ein H_2SO_2-Teilchen oder nach Umlagerung H_2O und SO abgespalten werden.



3.1.2. n-Octylmercaptan

Die Hydrierung von Octylmercaptan bei 34o °C über einem MoS_2-Katalysator ergibt bei einer Reaktionsdauer von 3o Minuten 9o,7 % Octan [24]. Der Wasserstoffdruck betrug 1oo kp/cm^2.

Die Pyrolyse von Octylmercaptan wurde ohne und mit Katalysator untersucht [25]. Ohne Katalysator wird Octylmercaptan bei 35o° und 2 Stunden Versuchsdauer nur zu 2,63 % umgesetzt. Mit einem Aluminiumsilikat-Katalysator erhöht sich bei gleichen Bedingungen der Umsatz auf 4o,o4 %. Als gasförmiges Produkt entsteht H_2S. Über weitere Produkte wurden keine Angaben gemacht.

Das Massenspektrum (Abb. 2/siehe auch Lit. 26) ähnelt in seinem Fragmentierungsschema stark dem des Heptylmercaptans. Bei 7o eV sieht man die Abspaltung von H_2S, aber auch M-HS (m/e = 113) ist noch zu bemerken. Die stärksten Fragmente stammen aus der aliphatischen Kette: $C_3H_6^+$, $C_4H_8^+$, $C_5H_{1o}^+$ und $C_6H_{12}^+$ sind jeweils um eine CH_2-Gruppe bezüglich ihrem Vorgänger vermindert. Den Basepeak stellt $C_4H_8^+$. Ebenso wie beim Heptylmercaptan das C_6 Fragment nur wenig vertreten ist, findet man beim Octylmercaptan nur ein wenig intensives C_7 Fragment bei m/e = 97.

Im 15 eV Spektrum ist die H_2S-Abspaltung als Hauptreaktion zu sehen. Die Kettenfragmente sind wesentlich weniger und auch schwächer geworden.

Im Produktgemisch der Plasmaansätze finden sich einige gasförmige Produkte vom Acetylen bis zum Butan. Obwohl nur der im Gemisch gelöste Teil erfaßt wurde, sind sie doch bei den höheren Sendeenergien mit immerhin 7,8 % nachgewiesen worden. Die Bildung von Penten/Pentan, Hexen, Hepten und Heptan wird ebenfalls von höherer Sendeleistung begünstigt.

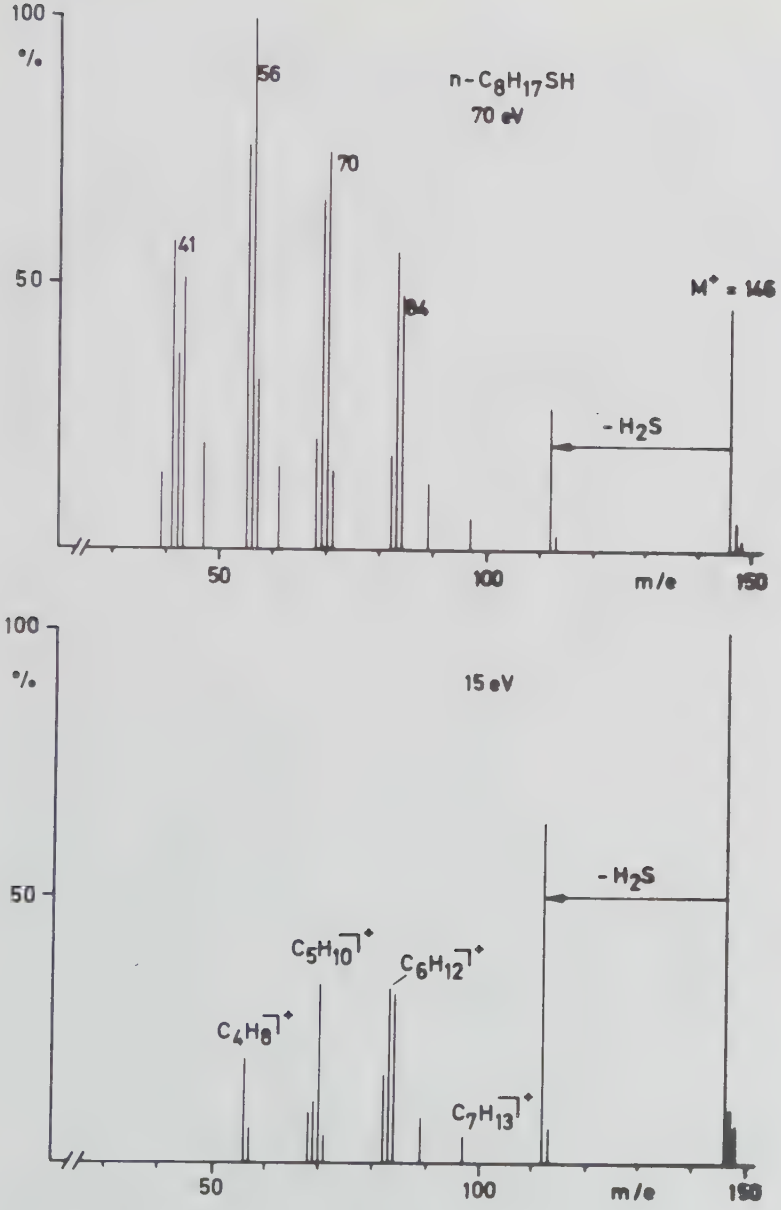

100
%
56
n-C8H17SH
70 eV
70
41
50
84
M+ = 146
-H2S
50
100
m/e
150
100
%
15 eV
50
-H2S
C5H10]+
C6H12]+
C4H8]+
C7H13]+
50
100
m/e
150

Abb. 2

Octen und Octan entstehen bei niedriger Leistung (Versuch A) zu je etwa 18 %. Bei höheren Leistungen (Versuch D) wird Octen bevorzugt gebildet. Beide Produkte zusammen können 55,6 % des Gemisches einnehmen.

Die Thioetherreihe mit dem Octylrest auf der einen und kurzen Kettenbruchstücken auf der anderen Seite stellt nur einen kleinen Teil der Produktmenge dar. Dioctylthioether bildet den größten Produktteil und erreicht bei niedriger Leistung 4o,9 %, bei 9o W sind es nur noch 11,4 %.

Dioctyldisulfid konnte im Gemisch trotz intensiver Suche nicht nachgewiesen werden.

Beim Versuch D fand sich in der Kühlfalle gelbes, polymeres Material, das nach einer Elementaranalyse 72,75 % Schwefel enthielt.

Der Umsatz steigt mit höherer Leistung von 35,4 % auf 59,7 %. In gleicher Weise verhält sich die Entschwefelung des Produkts, die bei 9o W 86,4 % beträgt. Die Ausbeute mit ungefähr 5o g/kWh bleibt konstant, da mit höherem Leistungseinsatz gleichzeitig die Versuchszeiten vermindert wurden. Die Ausbeuten an Schwefel je kWh sind bei höheren Leistungen günstiger.

Octylmercapten, obwohl es ein naher Verwandter des Heptylmercaptans ist, reagiert etwas anders im Plasma. Sowohl das fehlende Disulfid, als auch der hohe Prozentsatz an Dioctylthioether unterscheidet Octylmercaptan vom Heptylmercaptan. Der Anteil an Octen und Octan entspricht dem Mechanismus, der bei Heptylmercaptan entworfen wurde. Möglicherweise hängt das andere Verhalten mit der Anzahl der Kettenatome zusammen, hier ist sie geradzahlig, beim Heptylmercaptan ungerade. Rein optisch unterscheidet sich das Plasma des Octylmercaptans durch eine blaue Fluoreszenz an der Reaktorwand von dem des Heptylmercaptans.

Die Versuche wurden nur ohne Sauerstoffzusatz durchgeführt, mit Sauerstoff wäre zu mindestens eine Umsatzsteigerung zu erwarten.

Octylmercaptan $R = C_8H_{17}$

Substanz ( )/Versuch Nr.	A	B	C	D
Acetylen	0,6	0,6	2,3	2,8
Propen, Buten (-an)	1,8	0,7	4,6	5,0
Penten (-an)	3,0	2,0	5,1	6,1
Hexen	3,6	4,3	3,7	3,9
Propylmercaptan	-	-	0,4	1,2
Hepten	2,1	1,2	3,6	4,2
Heptan	0,5	0,2	0,4	0,4
Octen	17,7	18,8	44,3	50,4
Octan	18,4	14,0	5,5	5,2
$RSCH_3$	8,5	7,1	3,5	4,5
RSC_2H_5	4,5	5,1	2,8	2,4
RSC_3H_5	1,7	1,7	1,4	1,3
RSC_3H_7	2,4	3,3	1,4	1,1
RSR	35,0	40,9	20,8	11,4
Umsatz (GC)	31,6	36,1	54,8	49,9
Senderleistung (W)	20	40	60	90
Versuchsdauer (min)	35	28	18	12
Eingesetzte Menge (g)	1,68	1,68	1,68	1,68
Öltemperatur (°C)	45	45	45	45
Polymer (geschätzt) (%)	0	0	0	0
Korrigierter Umsatz (%)	35,4	39,9	59,7	55,1
Schwefel im Ausgang (%)	21,9	21,9	21,9	21,9
Schwefel im Produkt (%)	7,3	8,3	4,5	3,7
Produktentschwefelung (%)	71,9	67,8	83,3	86,4
Entschwefelung des Destillats (%)	25,4	27,1	49,8	47,6
Ausbeute (g/kWh)	51,0	35,9	55,7	51,4
Schwefel entfernt (g/kWh)	8,0	5,3	10,2	9,7

3.1.3. Cyclohexylmercaptan

Cyclohexylmercaptan wurde im Rohöl nachgewiesen [27]. Es kann mit Luft und basischem Aluminiumoxid in 93 %-iger Ausbeute zum Disulfid umgesetzt werden [28]. Die katalytische Hydrierung mit MoS_3 ergibt in 58 bis 64 %-iger Ausbeute Cyclohexan [29]. Aus Cyclohexylmercaptan bildet sich unter Einwirkung von Licht Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Cyclohexan, Cyclohexylthioether und Dicyclohexyldisulfid [30].

Das Massenspektrum des Cyclohexylmercaptans bei 15 eV (Abb. 3) ist außerordentlich einfach. Die Hauptreaktion ist die Abtrennung von H_2S aus dem Ausgangsmolekül, aber auch die Intensität des M-SH Peaks (m/e = 83) ist beachtlich im Verhältnis zu den anderen untersuchten aliphatischen Mercaptanen. $C_4H_7^+$ und $C_5H_7^+$ sind Fragmente des Sechsrings.

Die Plasmaversuche mit Cyclohexylmercaptan wurden bei gleichbleibenden Versuchszeiten mit verschieden hohen Leistungen gefahren.

Zwei leicht flüchtige Substanzen stehen am Anfang der Tabelle. C_4H_6 und Hexin steigen beide mit zunehmender Leistung an und sind zusammen mit maximal 5,4 % am Produktgemisch beteiligt. Auch CS_2 nimmt in gleicher Weise zu.

Cyclohexen und Cyclohexan sind die beiden Hauptprodukte der Plasmareaktion. Es gibt immer ungefähr halb so viel Cyclohexan wie Cyclohexen. Der Anteil von Cyclohexan steigt mit höherer Leistung, mit Cyclohexen ist es genau umgekehrt. Hexin (C_6H_{10}) entsteht bei der Abspaltung von H_2S aus dem Ausgangsmolekül und ist offenkettig.

Cyclohexenylmercaptan ist nur in geringen Mengen im Produkt zu finden.

Thioether mit einem Cyclohexylrest und kleinen anderen C_1 bis C_4 Resten sind zwar insgesamt nur in geringen

Cyclohexylmercaptan R = C_6H_{11}

Substanz (%)/Versuch Nr.	A	E	F
C_4H_6	0,9	1,8	2,9
Hexin	1,1	1,9	2,5
CS_2	2,0	3,2	3,1
Cyclohexan	22,4	24,7	27,9
Cyclohexen	53,8	49,7	49,2
Cyclohexenylmercaptan	1,6	1,0	1,4
$RSCH_3$	3,0	4,3	4,4
RSC_2H_5	1,0	1,4	1,6
RSC_3H_5	1,5	2,3	2,4
RSC_4H_7	1,2	1,3	1,4
RSR	5,7	5,0	2,6
RSSR	5,9	3,3	0,6
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-	-
Umsatz (GC)	21	31	37
Senderleistung (W)	40	60	80
Versuchsdauer (min)	15	16	16
Eingesetzte Menge (g)	1,68	1,68	1,68
Öltemperatur (°C)	RT	RT	RT
Polymer (geschätzt) (%)	5	5	5
Korrigierter Umsatz (%)	25,6	36,6	43,3
Schwefel im Ausgang (%)	27,6	27,6	27,6
Schwefel im Produkt (%)	6,2	6,0	5,8
Produktentschwefelung (%)	82,7	80,9	83,9
Entschwefelung des Destillats (%)	21,2	29,6	36,3
Ausbeute (g/kWh)	43,2	38,5	34,1
Schwefel entfernt (g/kWh)	9,8	8,6	7,9

Mengen nachzuweisen, nehmen aber mit steigender Leistung ebenfalls zu.

Bei 4o W bildet sich im Plasma 5,7 % Dicyclohexylthioether und 5,9 % Dicyclohexyldisulfid. Erhöht man die Senderenergie, erniedrigt sich der Thioetheranteil auf 2,6 % , während vom Disulfid nur noch o,6 % vorhanden sind. Der Umsatz erhöht sich mit zunehmender Leistung, die Entschwefelung des Produkts bleibt ungefähr gleich und liegt zwischen 8o,9 und 83,9 %.

Die Ausbeute in g/kWh sinkt bei höherer Sendeleistung. Die Entschwefelung ist mit maximal 9,8 g/kWh trotzdem noch günstig.

Versuche mit Sauerstoff wurden wegen des widerwärtigen Geruchs der Substanz nicht mehr durchgeführt. Die Dämpfe des Cyclohexylmercaptans verursachen Kopfschmerzen.

Die Plasmaversuche des Cyclohexylmercaptans zeigen alle eine Ähnlichkeit mit der Reaktion im Massenspektrometer. Cyclohexen und Cyclohexan bilden sich in großer Menge, wobei der hohe Anteil an Cyclohexan wahrscheinlich auf die Stabilität des sekundären Radikals zurückzuführen ist, das bei der Abspaltung von SH übrig bleibt. Im Massenspektrum ist das Verhältnis der beiden Fragmente m/e = 82, 83 ähnlich den im Produktgemisch gefundenen Daten.

Cyclohexenylmercaptan zeigt, daß auch das Ringsystem angegriffen wird. Es handelt sich dabei um ein aliphatisches Mercaptan.

Die geringe Ausbeute an Dicyclohexylthioether hängt wahrscheinlich von der ungünstigen räumlichen Anordnung des Moleküls ab, denn auch mit klassisch chemischen Methoden ließ sich der Thioether nur in geringen Ausbeuten synthetisieren.

Die im Verhältnis zu den aliphatischen Mercaptanen kleinen Anteile an Disulfid sind darauf zurückzuführen, daß

beim Cyclohexylmercaptan die CS-Bindung schwächer als bei den endständigen Thiolgruppen ist. So werden bevorzugt Cyclohexylradikale gebildet und nur wenige Cyclohexylthiylradikale.

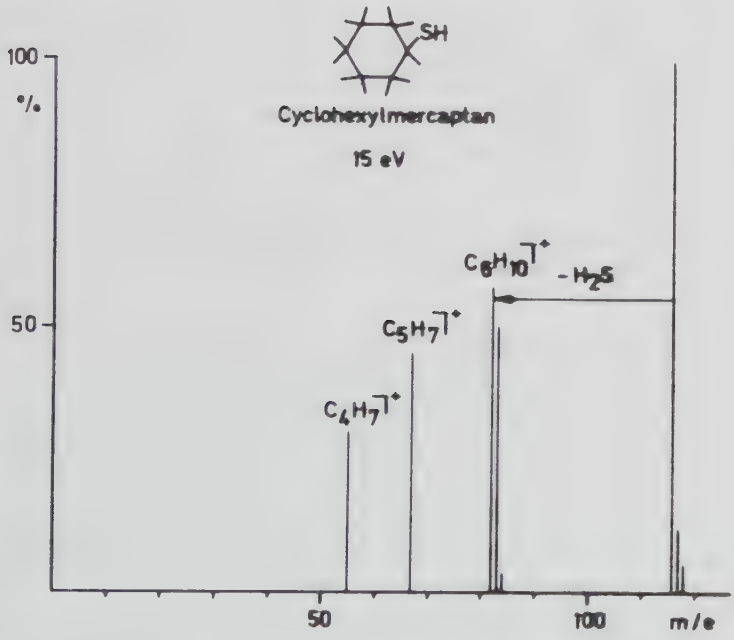


Abb. 3

3.1.4. Thiophenol

Thiophenol reagiert mit Luft und Al_2O_3 als Katalysator quantitativ zu Diphenyldisulfid[28].

Die katalytische Hydrierung über einen Co-Mo Katalysator ergibt als einziges Produkt Benzol [31]. Bei der Pyrolyse[32] von Thiophenol entsteht Diphenylthioether (4oo - 5oo °C), und die Photolyse [30] führt zu H_2S, Benzol und vor allem Diphenyldisulfid. Diphenylthioether wurde nicht gefunden.

Das Massenspektrum [33] von Thiophenol (7o eV/Abb. 4) zeigt die Abspaltung von CS in einer Einstufenreaktion. Der Verlust von CS führt zu einem $C_5H_6^+$ Ion (m/e = 66), das unter H-Abspaltung in m/e = 65 übergeht. Auch ein C_2H_2 Teilchen wird in einem Reaktionsschritt abgetrennt. Das Molekülion verliert auch leicht ein H-Atom und bildet m/e = 1o9.

Selbst bei 15 eV (Abb. 4) spaltet das Molekül noch CS und C_2H_2 ab. Die Abtrennung von HS hat nur noch untergeordnete Bedeutung.

Bei den Versuchen ohne Sauerstoff erhält man vor allem zwei Hauptprodukte: Benzol und Diphenyldisulfid. Setzt man nur kleine Senderleistungen ein, bildet sich vor allem Diphenyldisulfid, beträgt die Leistung 6o W, sind es fast genau so viel Benzol wie Diphenyldisulfid.

Diphenylthioether und Dibenzothiophen sind leistungsunabhängig und haben bei allen Versuchen einen Anteil von etwa 7 bzw. 3 % am Gemisch.

Die Umsatzziffern steigen bei höheren Leistungen an, wie die Versuche C, D, E zeigen. Sie liegen zwischen 43,4 und 59,3 %. Die Entschwefelung des Produkts beträgt in günstigsten Fall bei diesen drei Versuchen 55,9 %. Die Ausbeuten sind ziemlich hoch mit 142 g/kWh und die Schwefelausbeuten erreichen 21,4 g/kWh.

Die Versuche mit Sauerstoffzusatz wurden alle bei 8o W Senderleistung durchgeführt. Die Versuchsdauer und die Sauerstoffströmung wurden variiert.

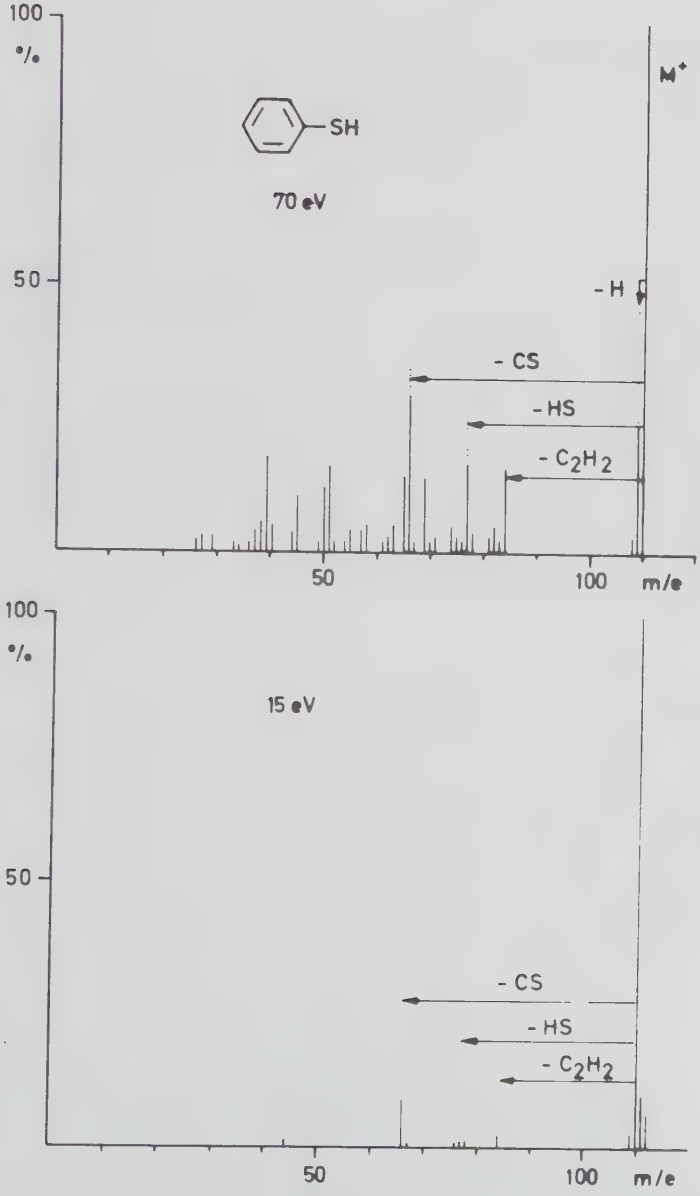

100
%
SH
70 eV
M+
50
- H
- CS
- HS
- C2H2
50
100
m/e
100
%
15 eV
50
- CS
- HS
- C2H2
50
100
m/e

Abb. 4

Thiophenol

Substanz (%)/Versuch Nr.	C	D	E	F	G	I	H	J
Schwefelkohlenstoff	0,4	0,3	0,3	-	-	-	-	-
Benzol	24,5	44,7	40,1	29,1	25,0	25,5	28,3	28,8
Phenol	-	-	-	-	10,0	14,1	20,7	-
Diphenylthioether	7,3	6,6	7,0	8,4	5,8	4,6	3,5	5,3
Dibenzothiophen	3,1	2,5	3,0	11,0	9,1	10,7	7,7	8,8
Diphenyldisulfid	64,7	46,0	49,5	51,4	50,5	45,1	39,7	57,1
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-	-	4	4	4	8	6
Umsatz (GC)	40,8	51,6	55,3	61,9	83,1	77,9	75,8	64,5
Senderleistung (W)	40	60	80	80	80	80	80	80
Versuchsdauer (min)	15	15	10	10	13	24	16	13
Eingesetzte Menge (g)	3,0	3,1	3,2	2,14	2,14	2,14	2,14	2,14
Öltemperatur (°C)	30	40	48	57	45	30	RT	35
Polymer (geschätzt) (%)	0	0	0	2	2	0	3	0
Korrigierter Umsatz (%)	43,4	56,0	59,3	65,1	85,2	80,7	79,2	67,4
Schwefel im Ausgang (%)	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1
Schwefel im Produkt (%)	21,1	15,3	16,5	18,4	17,3	15,9	13,6	19,2
Produktentschwefelung (%)	34,7	55,9	51,7	44,9	49,1	53,9	61,6	42,1
Entschwefelung des Destillats (%)	15,1	31,3	30,7	29,2	41,8	43,5	48,8	28,4
Ausbeute (g/kWh)	130,2	115,7	142,3	104,5	105,1	53,9	79,5	83,2
Schwefel entfernt (g/kWh)	13,1	18,8	21,4	13,6	15,0	8,4	14,3	10,2

Der Benzolanteil erniedrigt sich gegenüber den Versuchen ohne Sauerstoff und liegt zwischen 25,o und 29,1 %.

Als neues Produkt findet sich Phenol im Gemisch. Die größte Ausbeute von 2o,7 % ergibt Versuch H, hier sind 8 l/h Sauerstoff zugesetzt worden.

Die Ausbeute an Diphenyldisulfid bleibt ungefähr gleich hoch wie ohne Sauerstoff, lediglich beim Versuch H sinkt sie etwas ab. Dibenzothiophen nimmt zwischen 7,7 und 11 % vom Produktgemisch ein.

Sauerstoff führt in allen Fällen zu einem höheren Umsatz als der ebenfalls bei 8o W ohne Zusatz durchgeführte Versuch E. Beim Versuch G liegt der Umsatz bei 85,2 %. Die Entschwefelung des Produkts beträgt bis zu 61,6 %. Die Ausbeuten erreichen bis zu 1o5 g/kWh und die Entschwefelungsrate 15 g/kWh. Sie sind damit etwas niedriger als bei den Versuchen ohne Sauerstoffzusatz. Dies liegt an der vermehrten Bildung von Dibenzothiophen und der Abnahme der Benzolausbeute.

Die Bindungsenergie zwischen Ph-SH beträgt 86 kcal/Mol. Somit ist sie um 16 kcal höher als die eines aliphatischen Mercaptans und beinahe gleich groß wie im H_2S (9o kcal/Mol) [34]. Es ist bekannt, daß Mercaptane in der Photochemie [3o] als Quelle für Wasserstoffatome verwendet werden. Nimmt man an, daß auch im Plasma der erste Reaktionsschritt eine solche H-Abspaltung ist (1), so lassen sich die Reaktionen formulieren, die zu den wichtigsten Plasmaprodukten führen:

$$PhSH \longrightarrow PhS\cdot + H\cdot \quad (1)$$

$$PhSH \longrightarrow Ph\cdot + HS\cdot \quad (2)$$

$$HS\cdot + PhSH \longrightarrow PhS\cdot + H_2S \quad (3)$$

$$H\cdot + PhSH \longrightarrow Ph\cdot + H_2S \quad (4)$$

$$Ph\cdot + PhSH \longrightarrow PhH + PhS\cdot \quad (5)$$

$$Ph\cdot + PhS\cdot \longrightarrow PhSPh \quad (6)$$

$$PhS\cdot + PhS\cdot \longrightarrow PhSSPh \quad (7)$$

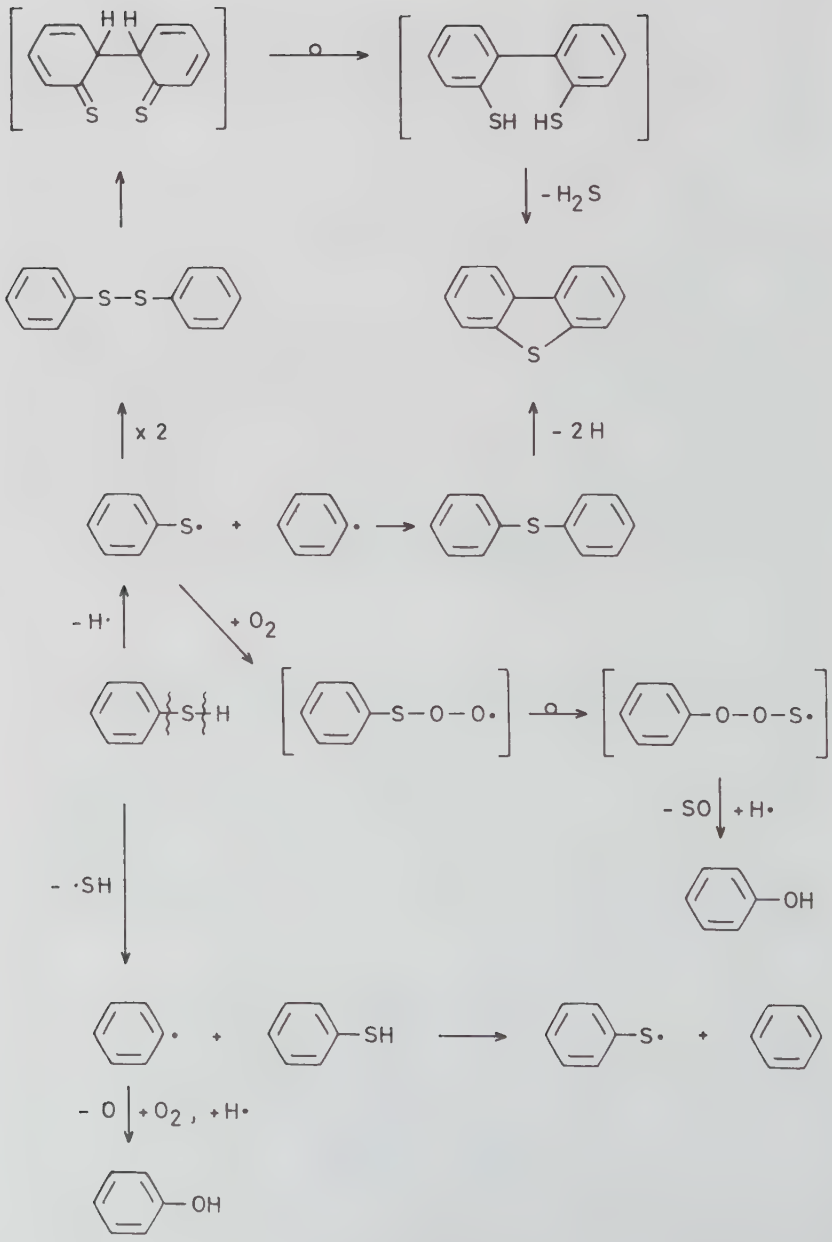


Abb. 5

Greift ein Wasserstoffatom Thiophenol an, spaltet sich H_2S ab und man erhält ein Phenylradikal (4). Dies abstrahiert von einem Thiophenolmolekül ein H-Atom (5) oder reagiert mit einem Thiophenylradikal zu Diphenylthioether (6). Schließlich können zwei der bei (1) und (5) sich bildenden Thiophenylradikale zu Diphenyldisulfid dimersisieren (7).

Eine zweite Alternative die Bindung am Schwefel zu spalten ist in (2) gezeigt. Ein HS Radikal abstrahiert von einem Thiophenolmolekül ein H-Atom und erzeugt ein Thiophenylradikal (3).

Sauerstoff kann in dieses Schema eingreifen (Abb. 5), indem er mit Phenylradikalen bzw. Thiophenylradikalen zu Phenol reagiert und somit die Reaktionen (5) (6) und (7) hemmt. Dies wird an den verringerten Ausbeuten von Benzol, Diphenylthioether und Diphenyldisulfid deutlich.

Über die Mechanismen zur Bildung von Dibenzothiophen siehe auch Diphenylthioether und Diphenyldisulfid.

3.2. Untersuchungen von Thioethern im Plasma

3.2.1. Di-n-Heptylthioether

Diheptylthioether läßt sich mit konventionellen Verfahren nur schwer entschwefeln und vergiftet den Hydrierkatalysator stark [35].

Bei der Blitzlichtphotolyse [36] bilden sich $C_7H_{15}S$ Radikale, von denen die Autoren annehmen, daß sie anschließend rekombinieren.

Im 70 eV Massenspektrum des Diheptylthioethers (Abb. 6/ Lit. 26) fällt zunächst der relativ kleine Molpeak auf, der nur etwa 22 % des Basepeaks erreicht.

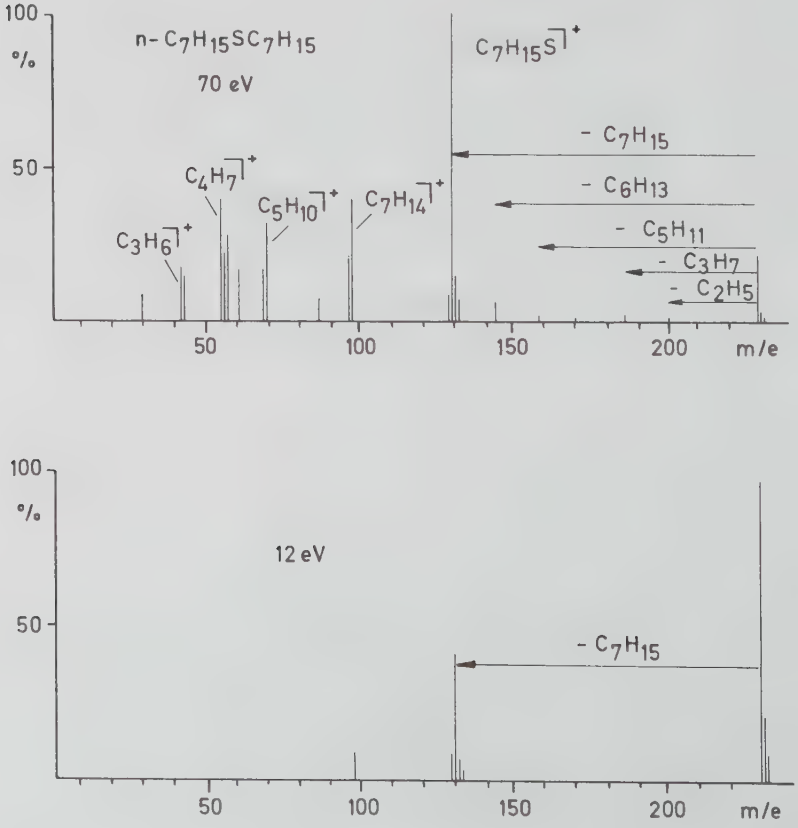
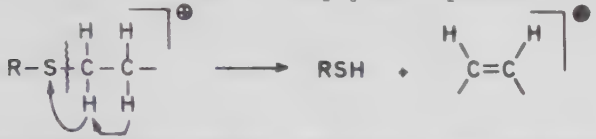


Abb. 6

Die Hauptreaktion ist die Abspaltung von C_7H_{15} . Dabei entsteht ein $C_7H_{15}S$ - Kation, das den stärksten Peak im Spektrum bildet. Durch die Auftrennung der S-C-Bindung und eine Wasserstoff-Wanderung ergibt sich ein Heptenion (m/e = 98) und ein Heptylmercaptanmolekül.



Vom Molekülion werden jeweils C_nH_{2n+1} Fragmente abgespalten. Dadurch bilden sich die Ionen m/e = 145, 159, 187, 201. Diese Reihe ist jedoch nicht ganz vollständig, es konnte keine C_4H_9- bzw. CH_3-Abtrennung beobachtet werden.

Im 12 eV Spektrum (Abb. 6) haben sich die Intensitäten stark verändert. Der Molpeak ist der Basepeak und die einzigen Fragmente sind die Ionen m/e = 98 und m/e = 131.

Im Plasmaansatz gibt es die Kettenspaltprodukte C_3 bis C_6 von Propan und Propen bis Hexan bzw. Hexen. Sie sind bei den Versuchen mit steigender Senderleistung immer stärker vertreten, Hexan/Hexen steigt z.B. von 4,3 % bei 40 W auf 12,2 % bei 100 W. Bei Sauerstoffzusatz können bis zu 32 % niedrig siedende Produkte erhalten werden.

Hepten und Heptan haben zusammen bis zu 42 % Anteil am Produktgemisch. Ihre Summe ist bei 60 bis 80 W am höchsten. Setzt man zum Reaktionsgemisch Sauerstoff zu, erhält man zwar wieder ungefähr 42 % Hepten und Heptan, jedoch sinkt der Heptananteil auf 5,4 bis 6,8 %, dafür erhält man bis zu 37 % Hepten.

Octen und Octan kommen nur in geringen Mengen vor, Nonan ohne Sauerstoffzusatz überhaupt nicht. Läßt man Sauerstoff an der Reaktion teilnehmen, findet man bis zu 25 % von diesen drei Produkten.

Heptylmercaptan erscheint nur bei niedriger Sendeleistung (40 W) in geringer Menge, bei hoher Leistung liegen die

Diheptylthioether $R = C_7H_{15}$

Substanz (%)/Versuch Nr.	H	I	L	N	K
Propen (-an)	-	-	-	1,3	-
Buten (-an)	2,o	1,9	6,1	5,4	o,8
Penten (-an)	3,6	3,3	7,9	8,o	2,9
Hexen (-an)	4,3	4,2	9,5	9,3	12,2
Hepten	13,7	14,2	32,o	3o,6	17,4
Heptan	17,5	15,4	1o,3	11,8	15,3
Octen	1,4	1,3	-	1,7	-
Octan	-	-	1,6	1,9	1,7
Nonen (-an)	-	-	-	-	-
RSH	2,7	1o,6	11,4	1o,1	1o,9
Propylthiophen	o,9	2,2	4,8	4,2	3,o
$RSCH_3$	3,o	3,4	4,1	3,6	3,7
RSC_2H_5	4,7	2,4	2,4	2,8	2,6
RSC_3H_5	-	-	-	-	-
RSC_3H_7	5,8	4,o	2,6	1,9	3,6
RSC_4H_9	o,5	2,5	1,4	1,6	2,3
RSC_5H_{11}	3,6	3,9	o,7	-	3,2
Isomeres RSR	14,9	9,7	2,1	2,6	6,9
Isomeres RSR	11,o	6,9	1,1	1,6	3,9
RSSR	1o,4	14,2	1,8	1,7	9,7
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-	-	-	-
µl H_2O	-	-	-	-	-
Umsatz (GC)	15,6	21,1	6o,4	44,5	29,3
Senderleistung (W)	4o	6o	6o	8o	1oo
Versuchsdauer (min)	18	17	28	18	18
Eingesetzte Menge (g)	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68
Öltemperatur (°C)	1oo	1o2	12ö	12o	1o4
Polymer (geschätzt) (%)	o	o	o	5	5
Korrigierter Umsatz (%)	16,1	21,5	62,2	46,2	3o,7
Schwefel im Ausgang (%)	13,9	13,9	13,9	13,9	13,9
Schwefel im Produkt (%)	1o,3	11,9	7,1	6,5	7,8
Produktentschwefelung (%)	28,6	16,3	52,9	57,1	47,7
Entschwefelung des Destillats (%)	4,6	3,5	32,9	26,4	14,1
Ausbeute (g/kWh)	22,6	21,2	37,3	32,4	17,2
Schwefel entfernt (g/kWh)	o,9	o,5	2,7	2,6	1,1

Fortsetzung der Tabelle siehe nächste Seite.

Fortsetzung

Diheptylthioether R = C_7H_{15}

Substanz (%)/Versuch Nr.	O	P	Q	R	S
Propen (-an)	0,7	1,4	2,0	1,4	2,9
Buten (-an)	3,8	5,1	8,8	6,6	9,9
Penten (-an)	5,9	6,4	9,6	8,3	9,5
Hexen (-an)	8,4	8,2	9,7	10,3	9,7
Hepten	36,8	26,4	29,2	30,5	29,9
Heptan	5,4	6,2	6,4	5,5	6,8
Octen	2,1	3,1	3,0	3,9	2,0
Octan	3,4	10,2	4,3	4,8	3,2
Nonen (-an)	7,7	12,4	11,2	11,5	7,4
RSH	3,2	3,5	2,4	2,9	3,0
Propylthiophen	4,8	4,4	4,4	5,2	4,9
$RSCH_3$	2,1	3,5	3,1	2,9	3,2
RSC_2H_5	1,7	2,6	1,5	1,4	2,1
RSC_3H_5	-	1,0	0,8	1,7	1,3
RSC_3H_7	1,3	1,2	0,9	-	2,0
RSC_4H_9	1,9	1,2	1,0	1,5	1,2
RSC_5H_{11}	-	-	-	-	-
Isomeres RSR	5,1	-	-	-	-
Isomeres RSR	-	-	-	-	-
RSSR	5,7	3,2	1,5	1,6	1,0
Sauerstoffzusatz (l/h)	4	4	4	8	2
µl H_2O	110	200	220	370	20
Umsatz (GC)	43,7	71,4	86,7	75,8	58,2
Senderleistung (W)	60	60	80	80	80
Versuchsdauer (min)	8	20	19	18	14
Eingesetzte Menge (g)	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68
Öltemperatur (°C)	120	105	110	112	110
Polymer (geschätzt)(%)	0	0	0	0	0
Korrigierter Umsatz (%)	46,0	73,4	87,9	77,8	60,7
Schwefel im Ausgang (%)	13,9	13,9	13,9	13,9	13,9
Schwefel im Produkt (%)	5,5	4,6	3,5	3,9	4,2
Produktentschwefelung (%)	64,3	69,9	77,7	74,9	73,2
Entschwefelung des Destillats (%)	29,6	51,3	68,0	58,2	44,5
Ausbeute (g/kWh)	96,6	61,7	58,3	54,4	54,7
Schwefel entfernt (g/kWh)	8,6	6,0	6,3	5,7	5,6

Werte bei 11 % Produktanteil. Mit Sauerstoff werden nur noch etwa 3 % Heptylmercaptan beobachtet.

Propylthiophen ist bis auf den Versuch H immer mit einem 2 bis 5 %-igen Anteil vertreten. Auch Sauerstoffzusatz bringt hier keine Änderung.

Die Reihe der Thioether mit einem Heptylrest ist von C_1 bis C_5 vollständig. Sie erreichen aber sowohl als einzelne Substanz als auch in der Summe kaum bemerkenswerte Mengen. Mit Sauerstoff lassen sie sich etwas zurückdrängen.

Besonders bei niedriger Sendeleistung, bei Sauerstoffzusatz nur in einem Fall, kommen Isomere zum Ausgangsmaterial vor, die mit bis zu 26 % am Produkt beteiligt sein können.

Bis zu 14,2 % Diheptyldisulfid sind im Produktgemisch enthalten. Es tritt vor allem in den Versuchen mit niedrigen Umsatzziffern verstärkt auf. Sein Anteil bei den hohen Umsätzen liegt bei etwa 1,5 % sowohl ohne als mit Sauerstoffzusatz.

Die Umsatzziffern sind uneinheitlich und lassen auch bei Sauerstoffzusatz keine eindeutige Tendenz erkennen. Lange Versuchszeiten wie bei Versuch L scheinen den Umsatz zu begünstigen. Vergleicht man sie mit Versuchen wie N, wo höhere Leistung kürzere Zeit eingesetzt wurde, so erkennt man, daß der Versuch L zwar einen höheren Umsatz aufweist, aber die sonstigen Ergebnisse recht ähnlich sind. Mit Sauerstoffzusatz ergeben sich zwar hohe Umsätze (bis 88 %), die jedoch auch von der Reaktionsdauer abhängen (Versuch Q, R, S). Deutlich erhöhen sich die Umsatzzahlen und die Entschwefelung je kWh. Bei den 80 W Versuchen erzielt man das beste Ergebnis, wenn 4 l/h Sauerstoff zugesetzt werden. Eine versuchsweise Änderung auf 2 bzw. 8 l/h ergab eine Verschlechterung der Resultate.

Wie auch bei einigen anderen Versuchen mit Sauerstoff, wurde auch hier Wasser im Produktgemisch gefunden. Die

abpipettierten Mengen (siehe Tabelle) entsprechen ziemlich genau dem eingesetzten Sauerstoff, so daß man davon ausgehen kann, daß der Sauerstoff letztlich für die Bildung von H_2O verwendet wurde.

Die Reaktionen des Diheptylthioethers sind in mancher Hinsicht der Reaktion im Massenspektrometer und bei der Photolyse ähnlich. Im Plasma wird die C-S-Bindung leicht gespalten und man erhält ein Heptylthiylradikal und ein Heptylradikal (1). Aus zwei Heptylradikalen erhält man durch Disproportionierung die beiden Hauptprodukte Hepten und Heptan (2). Vom Ausgangsmolekül kann sich Hepten abtrennen (ähnlich der Reaktion im Massenspektrometer) und es bildet sich Heptylmercaptan (3). Sowohl aus dem Thiylradikal als auch aus dem Heptylmercaptan (vergl. 3.1.1.) entsteht durch SH- bzw. H_2S-Abspaltung Hepten (4) (5). Zwei Thiylradikale dimerisieren zum Disulfid (6).

$$C_7H_{15}SC_7H_{15} \longrightarrow C_7H_{15}S\cdot + C_7H_{15}\cdot \quad (1)$$

$$2\ C_7H_{15}\cdot \longrightarrow C_7H_{14} + C_7H_{16} \quad (2)$$

$$C_7H_{15}SC_7H_{15} \longrightarrow C_7H_{15}SH + C_7H_{14} \quad (3)$$

$$C_7H_{15}S\cdot \longrightarrow C_7H_{14} + \cdot SH \quad (4)$$

$$C_7H_{15}SH \longrightarrow C_7H_{14} + H_2S \quad (5)$$

$$2\ C_7H_{15}S\cdot \longrightarrow C_7H_{15}SSC_7H_{15} \quad (6)$$

Die niedrigen Kohlenwasserstoffe von C_3 bis C_6 (in Sauerstoffversuchen auch C_8 und C_9) zeigen, daß solch lange Kohlenwasserstoffketten doch relativ einfach zu brechen sind und die schwächere C-S-Bindung nicht mehr so sehr ins Gewicht fällt. Offensichtlich entstehen auch noch gewisse Mengen an Methyl- bzw. Ethylradikalen, die bei der Analyse nicht erfaßt wurden, die dann zur Reaktion mit Heptylradikalen fähig sind und die C_8 bzw. C_9 Kohlenwasserstoffe bilden.

Auch die in einer Vielzahl von verschiedenen Kettenlängen vorkommenden Thioether sind Produkte dieser Kettenspaltung, die auch im Massenspektrometer beobachtet wird.

3.2.2. Di-n-Octylthioether

Über das Verhalten des Dioctylthioethers bei der Pyrolyse und Photolyse konnten in der Literatur keine Angaben gefunden werden.

Das 7o eV Massenspektrum des Dioctylthioethers (Abb. 7) ähnelt dem des Diheptylthioethers.

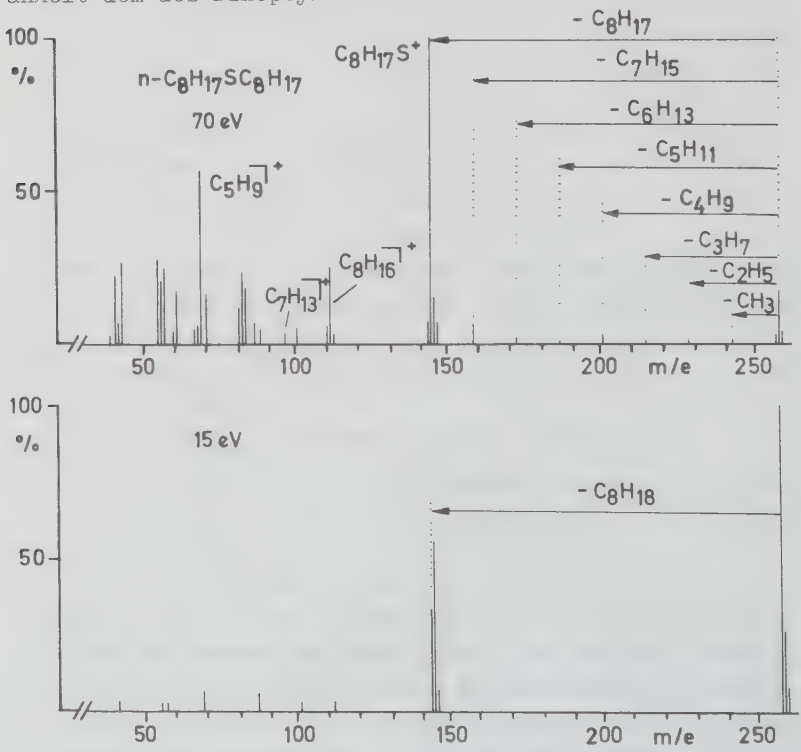


Abb. 7

Der Basepeak, ein $C_8H_{17}S^+$ Ion entsteht bei der Abspaltung von C_8H_{17} aus dem Molekülion. Vom Molekülion werden C_nH_{2n+1} Bruchstücke abgetrennt. Unter den Fragmenten mit kleinerer Masse dominiert das $C_5H_9^+$ Ion. Bemerkenswert ist, daß hier das C_7 Fragment nur sehr schwach auftritt (vergl. ähnliches Verhalten des C_6 Fragments beim Dihep-

tylthioether 3.2.1.). Das C_8H_{16} Ion wird formal bei der Abspaltung eines Octylmercaptanteilchens vom Molekülion gebildet (vergl. Diheptylthioether 3.2.1.).

Das 15 eV Spektrum weist gegenüber dem Diheptylthioether-Spektrum eine Besonderheit auf: Die Abtrennung von C_8H_{18} aus dem Molekülion. Dies könnte,wie auch die Kettenfragmente bei niedrigen m/e Werten, durch die um 3 eV höhere Ionisierungsenergie verursacht worden sein. Daneben findet man noch als stärkstes Fragment das Octylmercaptylion (m/e = 145).

Dioctylthioether reagiert im Plasma ähnlich wie Diheptylthioether. Zunächst sind hier die niedrig siedenden Produktanteile zu nennen, von denen die bei Raumtemperatur gasförmigen nicht quantitativ erfaßt wurden. Sie reichen vom Ethen bis zum Hepten/Heptan. Bei höherer Sendeleistung treten sie vermehrt auf, auch der Zusatz von Sauerstoff erhöht die Ausbeuten an diesen Kohlenwasserstoffen. Während ohne Sauerstoff mit 6o W Leistung nur 22 % niedrig siedende Produktanteile erzielt wurden, kann mit Sauerstoff die Ausbeute auf 54 % (Versuch H) gebracht werden.

Octen und Octan sind die beiden Hauptprodukte der Plasmareaktion, bei denen das Octen immer ein 3 bis 4-fach höheren Anteil am Produkt hat als Octan. Ohne Sauerstoffzusatz können sie beachtliche 42 % (Versuch D) am Produktgemisch erreichen. Bei höherer Sendeleistung geht die Ausbeute jedoch zurück. Mit Sauerstoffzusatz erreicht man vergleichbare oder geringere Werte.

Nonen/Nonan und Decan sind bei den Versuchen ohne Sauerstoffzusatz entweder nur wenig oder garnicht vertreten, mit Sauerstoff sind 25 % erreichbar, wobei die verringerte Bildung von Octen bzw. Octan offenbar diesen beiden Produkten zugute kommt.

Es entstehen zwei Mercaptane, n-Octyl- und Isooctylmercaptan. Bei allen eingesetzten Senderleistungen ergeben

Dioctylthioether $R = C_8H_{17}$

Substanz (%)/Versuch Nr.	D	C	B	E	G	H
Ethen	0,1	0,4	-	0,2	0,4	0,2
Propen	0,9	1,2	1,4	1,8	3,4	0,6
Buten (-an)	2,0	2,6	4,5	4,5	7,4	9,0
Penten (-an)	5,6	6,5	10,0	8,0	10,8	13,5
Hexen (-an)	9,9	8,6	11,2	9,5	14,0	15,9
Hepten (-an)	5,2	2,7	5,5	5,4	5,6	14,8
Octen	30,7	23,0	27,8	23,0	27,4	9,8
Octan	11,6	9,3	6,6	11,2	6,6	5,0
Nonen (-an)	2,6	-	3,0	4,1	6,9	10,1
Decan	-	-	-	-	13,2	15,2
RSH	11,8	12,3	9,0	8,5	-	-
RSH Isomer	3,3	4,3	3,8	3,5	-	-
$RSCH_3$	2,2	2,4	2,8	3,4	-	-
RSC_2H_5	3,2	4,7	2,6	3,8	-	-
C_3H_5	1,9	4,2	1,7	2,3	-	-
RSC_3H_7	2,9	-	1,8	2,8	-	-
RSR	2,8	6,6	1,8	1,5	-	-
nicht identifiziert	6,2	11,2	6,6	6,6	4,6	5,7
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-	-	-	4	6
Umsatz (GC)	51	32	57	62	86	96
Sonderleistung (g)	40	60	80	80	60	50
Versuchsdauer (min)	26	26	18	28	30	30
eingesetzte Lampe (-)	1,5	1,5	1	1,2	1,2	1,1
Öltemperatur (°C)	124	123	125	125	125	125
Polymer (geschätzt) (-)	0	0	0	0	5	5
korrigierter Umsatz (-)	52,8	33,3	57,5	63,5	91,1	96,5
Schwefel im Ausgang (-)	12,4	12,4	12,4	12,4	12,4	12,4
Schwefel im Produkt (-)	5,8	7,2	4,6	5,2	0	0
Produktentschwefelung (-)	56,7	45,5	64,1	61,2	100	100
Entschwefelung des Umsatzes (-)	29,9	15,1	38,8	38,0	87,9	96,5
Ausbeute (g/kWh)	51,8	21,8	41,7	24,1	49,0	54,2
Schwefel entfernt (g/kWh)	3,6	1,2	3,3	2,2	5,7	6,4

sich ungefähr gleiche Mengen an dem isomeren Mercaptan, während das n-Octylmercaptan bei höherer Leistung leicht abnimmt. Bei Sauerstoffzusatz sind beide nicht mehr im Gemisch vertreten.

Im Produktgemisch findet sich noch eine Reihe Thioether, die immer aus $C_8H_{17}S$- und kleinen aliphatischen Gruppen bestehen. Es wurden Kohlenwasserstoffreste von C_1 bis C_3 beobachtet. Sie zeigen weder eine Leistungsabhängigkeit noch sind sie in großen Mengen vertreten. Durch Sauerstoffzusatz lassen sie sich vollkommen unterdrücken.

Dioctyldisulfid zeigt eine Tendenz zur Abnahme bei höheren Leistungen, trägt aber natürlich mit seinen zwei Schwefelatomen viel zum Schwefelgehalt des Gemisches bei. Es erscheint bei Sauerstoffzusatz nicht mehr unter den Produkten.

Eine Analyse der ausfrierbaren Gase bei Versuch E ergab folgendes Bild:

Ethan	6 %
Ethen	43 %
Propan	4 %
Propen	17 %
Propin und Acetylen	25 %
Butan	1 %
Buten	2 %
Butadien	0,6 %

Der Rest (1,4 %) sind nicht identifizierte Produkte. Es fällt auf, daß die ungesättigten Verbindungen immer wesentlich stärker vertreten sind als die gesättigten. Aus der eingesetzten Substanzmenge bilden sich ca. 15 bis 2o % Gase (geschätzt).

Die Umsatzzahlen sind von der Senderleistung abhängig, lediglich Versuch C fällt aus der Reihe. Es läßt sich bei den anderen Versuchen eine Tendenz zur Erhöhung des Umsatzes mit steigender Senderleistung erkennen. Die prozentuale Entschwefelung des Produkts zeigt ein gleichartiges Verhalten und steigt bis auf 61 % an. Der Umsatz

sowie die Entschwefelungsrate je kWh zeigen jedoch eher eine Verbesserung in der umgekehrten Richtung. Beide sind nicht besonders hoch, die Entschwefelung ist eher als schlecht zu bezeichnen.

Bei Sauerstoffzusatz ändert sich das Bild stark: Der Umsatz steigt bis auf 96 % und die Entschwefelung des Produkts beträgt 100 %. Trotzdem steigt die Ausbeute je kWh nicht an, die Entschwefelung je kWh hat sich dagegen verdoppelt. Ein Zusatz von 6 l Sauerstoff je Stunde erscheint sowohl für den Umsatz als auch für die Entschwefelungsleistung günstig zu sein.

Wie das Massenspektrum zeigt auch die Produktpalette Abspaltungen kleiner Moleküle aus dem Ausgangsmaterial. Es können je nach Mechanismus sowohl gesättigte als auch ungesättigte Moleküle entstehen (homolytische Spaltung der Bindung und Disproportionierung der Radikale). Dabei bilden sich nicht nur niedrig siedende Produkte, sondern es entstehen auch einige Thioether mit einem Octylmercaptylrest und kurzen Kettenstücken von C_1 bis C_3, die sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein können.

Die Entschwefelungsprodukte Octen und Octan sind mit bis zu 42 % im Gemisch vertreten. Das legt die Vermutung nahe, daß wie im Massenspektrum Octen vom Ausgangsmolekül abgetrennt wird, und das gebildete Mercaptan sich unter H_2S-Abspaltung in ein weiteres Molekül Octen umwandelt. Ein Octylradikal, das bei einer Trennung der C-S-Bindung entsteht kann sich leicht mit einem weiteren Octylradikal durch Disproportionierung zu Octen und Octan umsetzen.

Nonen, Nonan und Decan entstehen möglicherweise aus der Reaktion von Methyl- bzw. Ethylradikalen mit Octylradikalen. Es sind natürlich auch andere Kombinationen denkbar. Decan tritt nur bei Zusatz von Sauerstoff auf. Dioctyldisulfid, das nur in geringen Mengen erzeugt wird, entsteht nach dem Zusatz von Sauerstoff überhaupt nicht mehr (vergl. Diheptylthioether 3.2.1.).

3.2.3. Cyclohexylphenylthioether

Über Pyrolyse und Photolyse des Cyclohexylphenylthioethers ist in der Literatur noch nichts bekannt geworden.

Das Massenspektrum (7o eV/Abb. 8) weist einen kleinen Molpeak auf. Er erreicht etwa 7 % vom stärksten Peak im Spektrum. Dieser Basepeak, ein Thiophenolkation (m/e = 11o), entsteht durch die Abspaltung von Cyclohexen aus dem Molekül.

Ein weiterer interessanter Peak im Spektrum ist m/e = 123. Dieser ist entweder das um ein H-Atom verminderte Thioanisol oder, wie beim Thioanisol (3.2.4.) diskutiert, ein Benzylmercaptylion. Für das zweite spricht die Existenz des Ions bei m/e = 91, dem Benzyl- oder Tropyliumion.

Ansonsten sind Fragmentierungen hauptsächlich am gesättigten Ring zu beobachten. Von m/e = 84 bis m/e = 78 bewegen sich die jeweils um ein H-Atom verminderten Ionen des Cyclohexylrings. Auch das intensive $C_4H_7^+$ Ion kann nur aus diesem Ring stammen. Dagegen ist die Anzahl der Fragmente des Phenylrings (z.B. m/e = 5o, 51, 52) ziemlich gering.

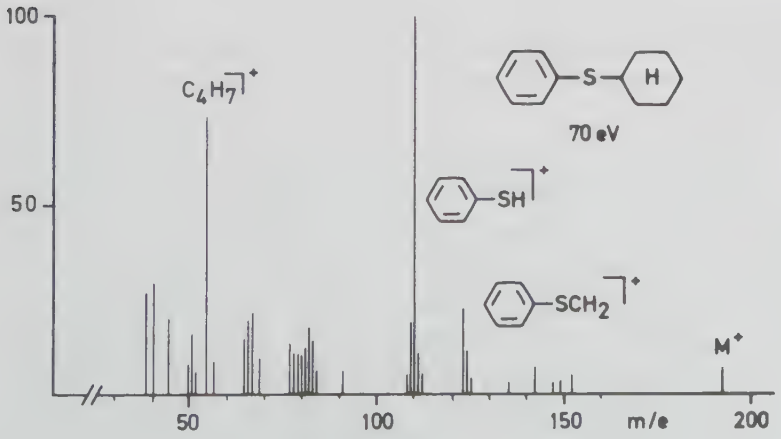


Abb. 8

Cyclohexylphenylthioether ergibt im Plasma eine lange Liste von Produkten, die meist nur in geringer Menge anfallen.

Als schwefelfreie Produkte sind vor allem Benzol sowie Cyclohexan und Cyclohexen zu nennen. Sie entstehen leistungsunabhängig in ziemlich gleichbleibender Ausbeute. Lediglich bei hoher Leistung und langer Reaktionsdauer findet man bis zu 23 % Benzol (Versuch F). Setzt man Sauerstoff zu, kann man alle drei Produkte in besserer Ausbeute erhalten.

Cyclohexylmercaptan läßt sich nur in den Ansätzen ohne Sauerstoff feststellen, aber auch hier kommt man nur auf etwa 2 %, wogegen Thiophenol 2o % Anteil am Gemisch haben kann, allerdings verkleinert sich der Wert beim Einsatz von Sauerstoff.

Mit Sauerstoff erzielt man bis zu 2o % Ausbeute an Phenol.

Verschiedene Phenylthioether mit kleinen aliphatischen Kettenstücken sind bei Versuchen mit und ohne Sauerstoff gefunden worden. Sie erreichen jedoch keine besonders hohen Ausbeuten.

Biphenyl entsteht nur in geringen Mengen.

Diphenylthioether ist bei den Versuchen mit Sauerstoff entweder überhaupt nicht oder nur in kleinen Mengen zu finden.

Mit Sauerstoff läßt sich der Anteil von Diphenyldisulfid bei gleicher Senderleistung etwas senken.

Betrachtet man die Umsatzziffern, so stellt man fest, daß sie zwischen 66,5 und 97,3 %, sehr oft sogar über 9o % liegen. Diese Werte würden eigentlich hohe Ausbeuten je kWh und hohe Entschwefelungsraten nahelegen. Die Entschwefelung des Produkts erreicht zwar in einem Fall 83,6 % mit Sauerstoff, doch liegt sie sonst bei den Versuchen mit hohem Umsatz gleichbleibend zwischen 41 und 48 %.

Cyclohexylphenylthioether

Substanz (%)/Versuch Nr.	C	D	B	E	A	F	G	H
Propylmercaptan	-	-	-	-	-	-	-	1,6
C_6H_4	0,7	2,3	0,7	2,8	1,4	2,5	-	-
Cyclohexan	6,4	6,4	4,0	6,1	3,9	6,1	7,5	3,5
Cyclohexen	22,4	22,1	23,3	21,4	19,5	15,8	27,2	12,2
Methylcyclohexan	1,3	-	0,8	-	0,8	1,4	-	-
Benzol	10,6	10,9	6,1	14,8	6,6	22,8	22,8	13,2
Toluol	-	-	-	-	-	2,8	4,0	3,1
Xylol	-	-	-	-	-	1,1	2,0	1,5
Propylcyclohexan oder Isom.	-	-	-	-	-	2,0	-	-
Phenylacetylen + Styrol	-	-	-	-	-	-	2,7	3,2
Cyclohexylmercaptan	2,6	2,1	2,2	-	2,2	1,0	-	-
Thiophenol	11,0	15,1	20,1	14,1	15,3	14,6	3,8	11,2
Phenol	-	-	-	-	-	-	19,7	8,4
Inden	-	-	-	-	-	-	-	1,6
Kresol	-	-	-	-	-	-	-	1,0
Thioanisol	2,5	3,2	1,2	4,4	1,8	4,9	4,7	7,4
Phenylethylthioether	1,2	2,0	1,1	-	1,3	1,1	-	2,3
Phenylpropenylthioether	1,5	2,2	1,4	-	1,3	1,0	-	-
Naphthalien	-	-	-	-	-	-	-	2,0
Benzothiophen	-	-	-	-	-	-	-	2,4
Phenylmethyldisulfid	-	-	-	-	-	-	-	1,8
Diphenyl	[illegible]	[illegible]	1,3	3,2	1,4	2,0	-	3,3
Dicyclohexyl + Cyclohexenylcyclohexan	7,6	9,4	5,3	4,2	4,5	3,3	-	-
Butylphenylthioether	1,3	1,5	0,7	2,5	0,6	3,1	-	3,2
Diphenylthioether	[illegible]	7,[illegible]	10,4	6,3	8,9	2,9	-	2,9
Phenylbenzylthioether	1,3	-	-	3,0	1,0	-	-	1,6
Dibenzothiophen	2,5	2,3	1,5	3,4	1,5	1,7	-	4,4
Dibenzylthioether	5,3	[illegible]	2,2	1,2	1,7	1,4	-	-
Diphenyldisulfid	7,5	5,4	10,7	5,3	8,5	5,3	3,2	4,8
nicht identifiziert	4,5	3,2	7,0	7,3	17,8	3,2	2,5	3,1
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-	-	-	-	-	4	4
Umsatz (GC)	82,7	80,3	65,5	90,5	76,3	97,1	91	93
Senderleistung (W)	40	40	[illegible]	[illegible]	80	80	40	80
Versuchsdauer (min)	18	20	11	20	18	20	65	21
Eingesetzte Menge (g)	2,1	2,1	[illegible],1	2,1	2,1	2,1	2,0	2,0
Ofentemperatur (°C)	102	100	126	100	135	100	95	105
Polymer (geschätzt) (%)	3	3	5	5	5	5	5	5
Korrigierter Umsatz (%)	83,7	81,3	66,5	91,2	77,4	97,3	92,2	93,5
Schwefel im Ausgang (%)	16,7	[illegible]	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7
Schwefel im Produkt (%)	10,3	10,5	15,0	9,4	11,5	9,4	3,2	10,1
Produktentschwefelung (%)	42,4	[illegible],1	25,5	45,[illegible]	34,9	48,0	83,6	43,9
Entschwefelung des Destillats (%)	35,[illegible]	33,4	[illegible]	42,[illegible]	27,0	4[illegible],8	77,1	41,0
Ausbeute (g/kWh)	139,[illegible]	12[illegible]	121,0	41,2	64,5	73,0	42,5	66,8
Schwefel entfernt (g/kWh)	[illegible]	[illegible]	5,[illegible]	[illegible],1	[illegible],7	5,8	5,9	4,9

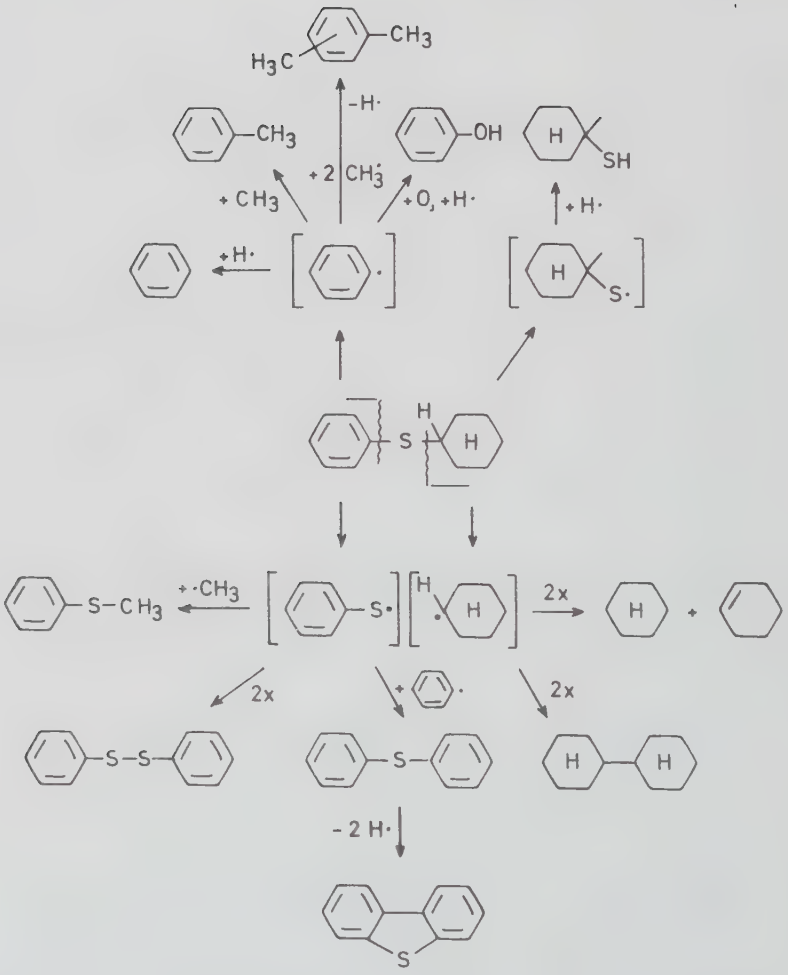

CH3
H3C
-H·
CH3
OH
H
SH
+2 CH3·
+ CH3
+O2, +H·
+H·
+H·
H
S·
H
S
H
S-CH3
+·CH3
S·
H
H
2x
H
2x
2x
S-S
S
H
H
- 2 H·
S

Abb. 9

Man erhält dank der hohen Umsätze auch gute Ausbeuten je kWh, doch die Schwefelentfernung je kWh bleibt gering, weil die Produktentschwefelung niedrig ist. Von 29 identifizierten Produkten enthalten 14 Schwefel, darunter sind außerdem noch zwei Disulfide.

Im Plasma wird dieser Thioether vorwiegend an zwei Stellen gespalten, beiderseits des Schwefels (Abb. 9). Daraus entstehen vier Radikale: Das Phenyl-, das Thiophenyl-, das Cyclohexyl- und das Cyclohexylschwefelradikal. Aus ihnen lassen sich sehr viele Produkte direkt ableiten (Abb. 9).

Vom Phenylradikal leiten sich die Produkte Benzol, Toluol und Xylol ab, die bei hoher Leistung auch bei Sauerstoffzusatz bis 29 % Anteil am Produktgemisch haben können. Mit Sauerstoff entsteht aus dem Phenylradikal auch Phenol, das in beträchtlichen Mengen im Produkt erscheint. Phenol entsteht außerdem bei der Reaktion von Sauerstoff mit Thiophenylradikalen und ergibt nach einer Umlagerung Phenol und SO (siehe Diphenylthioether 3.2.5.).

Aus dem Thiophenylradikal wird vor allem Thiophenol durch Reaktion mit einem H-Atom sowie Diphenyldisulfid durch Dimerisierung gebildet. Sie entstehen bevorzugt bei niedriger Sendeleistung (Versuch B) und kurzer Reaktionsdauer.

Mit einem Phenylradikal wird der Diphenylthioether gebildet, der durch Wasserstoffabspaltung wiederum das sehr stabile Dibenzothiophen ergibt (siehe Diphenylthioether 3.2.5.).

Mit Methyl-, Ethyl-, usw. Radikalen verlaufen die Reaktionen, die zu den verschiedenen Thioethern führen.

Vom Cyclohexylmercaptylradikal ist nur das Cyclohexylmercaptan entstanden. Es bildet sich zudem nur in kleinen Mengen, so daß die C-S-Bindung auf der Seite des Phenylrings wesentlich stabiler erscheint.

Die Hauptreaktion des Cyclohexylradikals ist die Disproportionierung zum Cyclohexan und Cyclohexen. Zwei der

Cyclohexylradikale können auch zum Dicyclohexan dimerisieren.

Insgesamt gesehen läßt sich Cyclohexylphenylthioether bei durchschnittlichen Umsätzen auch durchschnittlich gut entschwefeln. Betrachtet man die Ausbeuten und die Schwefelausbeuten je kWh, so scheint sich der Einsatz von Sauerstoff für die Entschwefelung nicht zu lohnen. Man erreicht jedoch z.B. bei Versuch G hohe Werte für die Produkt- und Destillatentschwefelung. Die niedrigen Ausbeuten je kWh sind also auf die lange Versuchsdauer zurückzuführen. Eine Verbesserung der Ausbeuten wäre wahrscheinlich mit kürzeren Versuchszeiten bei höheren Sendeleistungen zu erwarten.

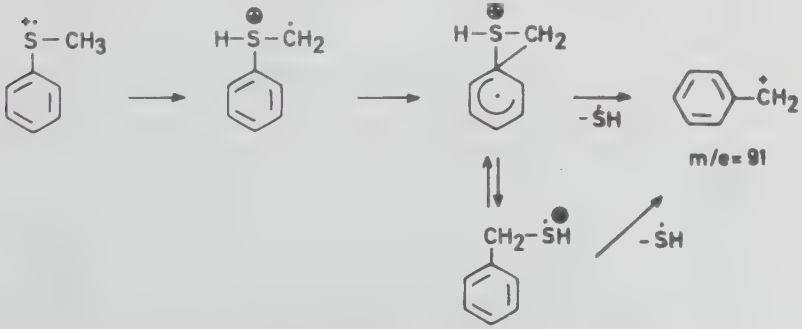
5.1.4. Thioanisol

Thioanisol kommt im Erdöl vor und wurde bereits daraus isoliert [37].

Die Pyrolyse [38] von Thioanisol ist sehr intensiv untersucht worden. Zwischen 842° (5 % Umsatz) und 98o° (82 % Umsatz) wurde die Substanz, in hohem Überschuß von Toluol in einer Fließapparatur pyrolysiert. Hauptprodukte waren Methan und Thiophenol. Dibenzyl, das auch unter den Produkten zu finden ist, wird von den Autoren durch H-Abstraktion von Thiophenylradikalen am Toluol erklärt. Als Hauptreaktion ist der Prozeß

angegeben. Diese Ergebnisse werden bei Betrachtung der Bindungsenergien verständlich. Die Bindung CH_3-SPh wird mit 6o kcal/Mol angegeben, während CH_3S-Ph mit 82 kcal/Mol wesentlich fester ist [34]. Bei der Blitzlichtphotolyse [39] wurden Thiophenylradikale beobachtet.

Massenspektrometrische Untersuchungen an Thioanisol wurden von mehreren Autoren [4o,41] durchgeführt (siehe auch eigene Spektren bei 7o und 15 eV/Abb. 1o). Das 7o eV Spektrum zeigt bei m/e = 11o einen intensiven Peak: Die Abtrennung der Methylgruppe vom Ausgangsmolekül.



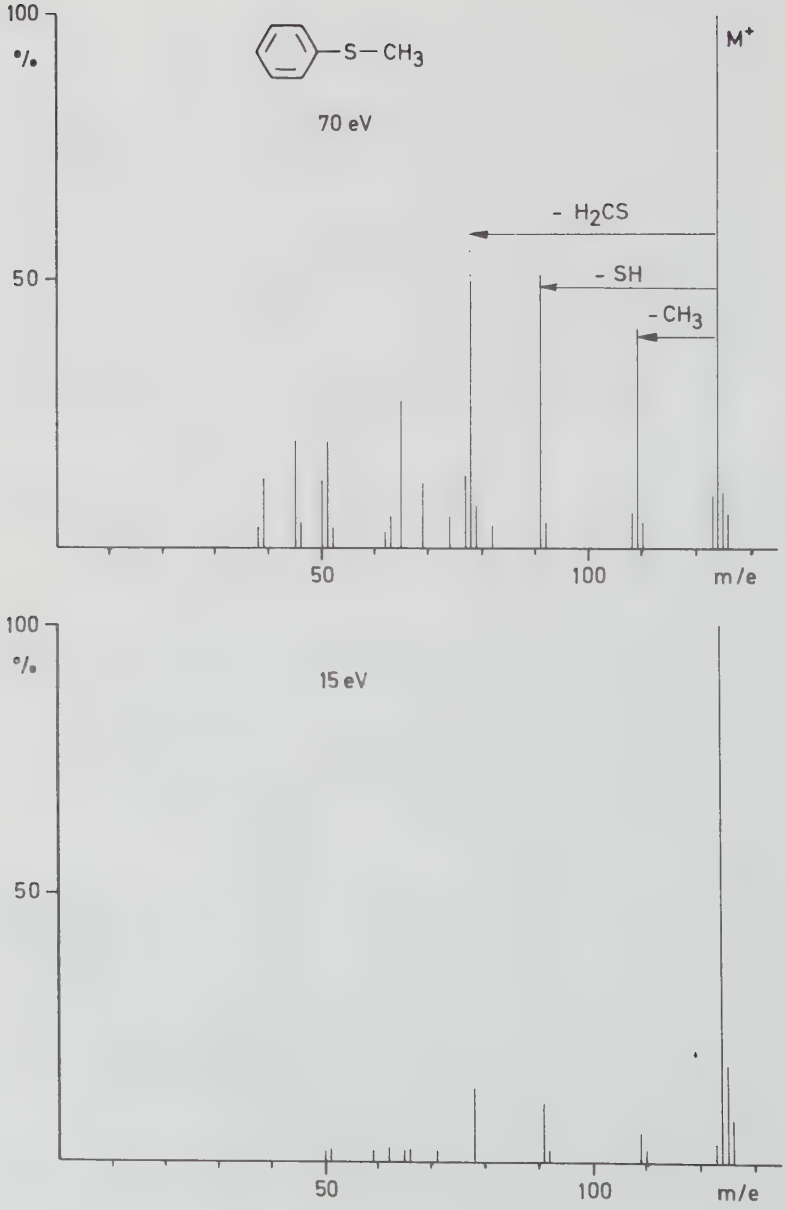


Abb. 10

Das Fragment m/e = 91 entspricht einer Abspaltung von HS. Dazu muß sich das Molekül in eine Form umlagern, in der das abgehende H-Atom direkt am Schwefel gebunden ist. Es wurde deshalb eine Umlagerung zum Benzylmercaptyl-Ion vorgeschlagen [40]. Daraus ließe sich auch der starke m/e = 91 Peak erklären. Ein weiteres starkes Fragment ist m/e = 78, das durch Abspaltung von H_2CS entstanden ist. Betrachtet man das 15 eV Spektrum, so fällt auf, daß die Hauptfragmentierungen auch hier gut zu sehen sind, die Fragmente des Benzolrings z.B. m/e = 50, 51, 65 sind wesentlich kleiner bzw. nicht mehr vorhanden.

Im Plasma, das nur ohne Sauerstoff untersucht wurde, findet man vor allem drei Hauptprodukte: Benzol, Thiophenol und Diphenyldisulfid. Benzol und Thiophenol nehmen bei hohen Leistungen stark zu und erreichen bis zu 35 bzw. 31 %. Diphenyldisulfid ist dagegen bei hohen Leistungen nicht mehr zu finden und erreicht dafür bei 20 W 34 % am Produktgemisch. Im Gegensatz dazu entsteht Phenylmethyldisulfid nur bei diesen kleinen Leistungen, dann allerdings erhält man beinahe 13 %.

Auch Toluol und Xylol zeigen diese Abhängigkeit von der Leistung. Xylol wird bei niedrigen Leistungen (20, 40 W) nicht mehr im Produkt festgestellt.

Für zwei weitere Produkte, Biphenyl und Dibenzothiophen, ist eine hohe Leistung recht günstig. Der Anteil an Dibenzothiophen steigt von 1,8 % bei 20 W auf 16 % bei 100 W, der von Biphenyl von 0,8 auf 5,8 %.

Der Umsatz ist bei einer Senderleistung von 100 W mit 47 % nicht sehr hoch, doch könnte hier Sauerstoffzusatz eine Steigerung ergeben; das gilt auch für die Produktentschwefelung.

Die Entschwefelung des Destillats bleibt mit 32 % ziemlich niedrig. Der Umsatz je kWh ist für Versuche ohne Sauerstoff im Rahmen des Üblichen mit etwa 73 g/kWh bei

Thioanisol

Substanz (%)/Versuch Nr.	F	E	D	C	B	A
Benzol	6,3	5,7	9,o	15,8	35,o	31,5
Toluol	12,o	13,7	13,3	16,3	15,3	17,5
Xylol	-	-	o,2	1,8	2,o	3,8
Thiophenol	13,4	15,o	17,3	2o,5	31,o	25,o
Phenylmethyldisulfid	12,7	12,7	11,6	4,3	-	-
Biphenyl	o,8	o,9	1,4	1,8	3,9	5,8
Diphenylthioether	16,8	19,7	21,2	17,2	-	-
Benzylphenylthioether od. Isom.	1,2	1,1	1,3	2,3	-	-
Dibenzothiophen	1,8	1,3	2,2	3,5	12,4	16,o
Diphenyldisulfid	34,4	27,8	2o,9	15,8	-	-
nicht identifiziert	o,4	1,8	1,o	o,5	o,4	o,3
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-	-	-	-	-
Umsatz (GC)	12,8	13,o	14,5	15,8	34,5	42,3
Leistung (W)	2o	4o	6o	8o	8o	1oo
Versuchsdauer (min)	1o	7	6	6	25	2o
Eingesetzte Menge (g)	2,9	2,6	2,5	2,3	5,2	5,2
Reaktemperatur (°C)	45	5o	55	6o	6o	6o
Polymer (geschätzt) (%)	o	o	o	o	o	5
Korrigierter Umsatz (%)	13,3	13,6	15,4	17,5	38,7	47
Schwefel im Ausgang (%)	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8
Schwefel im Produkt (%)	22,6	21,5	2o,2	16,1	11,2	1o,1
Produktentschwefelung (%)	16,o	21,1	27,4	44,7	63,8	67,[illegible]
Entschwefelung des Destillats (%)	2,1	2,9	2,4	7,8	24,7	31,9
Ausbeute (g/kWh)	115,5	76,o	64,3	5o,3	6o,3	73,4
Schwefel entfernt (g/kWh)	4,8	4,1	4,5	5,8	1o,o	12,9

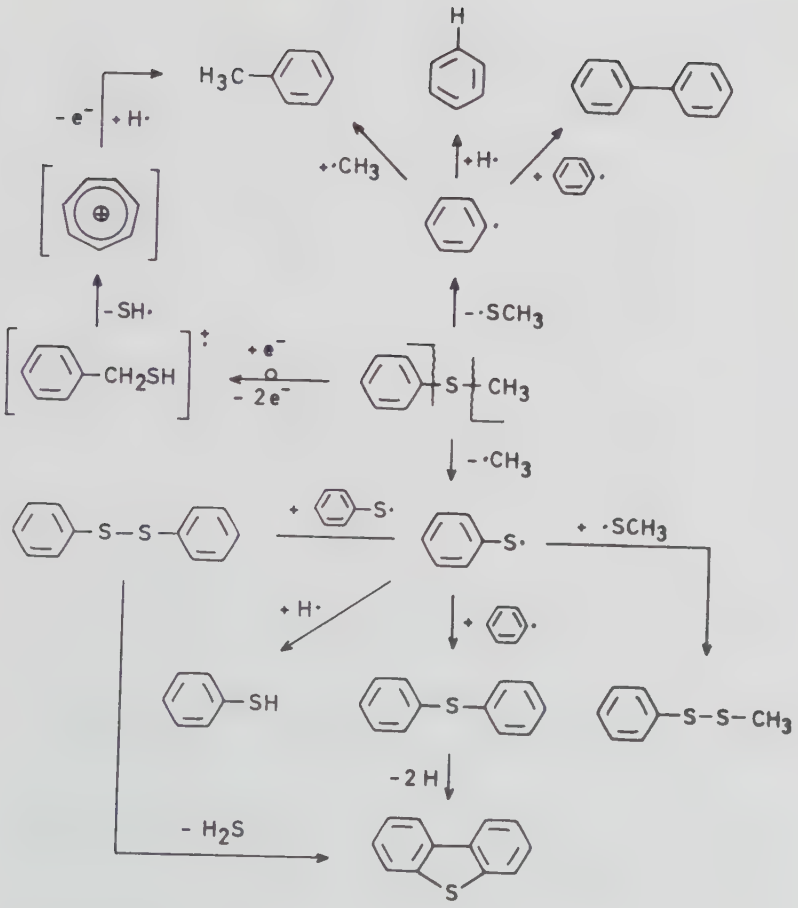

H
H3C
- e⁻
+ H·
+ ·CH3
+ H·
+ ·SCH3
- SH·
+ e⁻
- 2e⁻
CH2SH
S
CH3
- ·CH3
S
S
+ ·SCH3
+ H·
SH
S
S
S
CH3
- 2 H
- H2S
S

Abb. 11

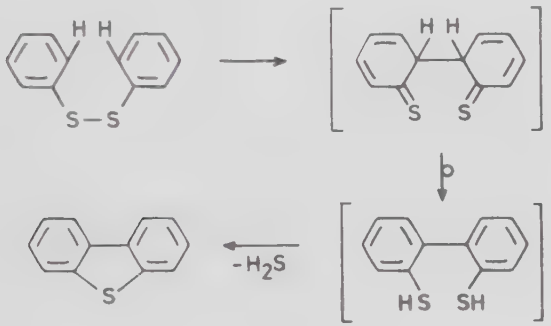
1oo W und auch die Entschwefelung je kWh ist noch brauchbar.

Kernstücke dieser Plasmareaktion (Abb. 11) sind vier Ausgangsradikale: Das Phenyl-, Thiophenyl-, Methyl- und Methylthiylradikal. Von ihnen lassen sich fast alle Produkte ableiten. Aus der Tatsache, daß etwa äquivalente Mengen Benzol und Thiophenol entstehen, kann man schließen, daß beide Bindungen am Schwefel im Plasma ungefähr gleich gut zu brechen sind. Die durch Abspaltung der Thiomethylgruppe gebildeten Phenylradikale können mit Methylradikalen zu Toluol bzw. Xylol weiterreagieren. Dieser Weg wird durch ein verstärktes Vorkommen beider Substanzen bei hoher Senderleistung bestätigt, da dann hohe Methylradikalkonzentrationen zu erwarten sind. Eine andere Möglichtkeit, die relativ hohen Toluolausbeuten zu erklären, wäre ein Reaktionsmechanismus ähnlich dem im Massenspektrometer. Dabei entsteht ein Tropylium- bzw. Benzylion, das dann zum Toluol weiterreagieren kann.

Bei der Dimerisierung von Phenylradikalen, wiederum durch hohe Leistungen begünstigt, entsteht Diphenyl. Da bei hohen Leistungen auch viele H-Atome erzeugt werden, erklärt sich dadurch die hohe Benzolausbeute.

Dibenzothiophen kann auf zwei Arten im Plasma gebildet werden. Zwei Thiophenylradikale dimerisieren zu Diphenyldisulfid, eine Reaktion, die vom Thiophenol bekannt ist. Aus Diphenyldisulfid entsteht unter H_2S-Abspaltung Dibenzothiophen. Die Reaktion verläuft möglicherweise über eine nicht aromatische Zwischenstufe, wobei die Bindung in 2,2'-Position geknüpft und die S-S-Bindung aufgetrennt wurde. Nach einer Wasserstoffumlagerung an die beiden Schwefelatome kann der Ringschluß unter H_2S-Verlust stattfinden. Diese Reaktion tritt vorwiegend bei niedriger Leistung auf, da das Disulfid bei hoher Leistung leicht wieder in Thiophenylradikale zerfällt.

Der zweite Weg der zu Dibenzothiophen führt, setzt die Reaktion eines Phenyl- und eines Thiophenylradikals zum Diphenylthioether voraus. Durch einen nachfolgenden Ringschluß unter H_2-Eliminierung erhält man das im Plasma äußerst beständige Dibenzothiophen (siehe Diphenylthioether 5.2.3.).



Phenylmethyldisulfid ist nur bei niedrigen Leistungen stabil. Dasselbe gilt für den Benzylphenylthioether, dessen Benzylschwefelteil aus der Umlagerung des Thioanisols kommen könnte und der dann mit einem Phenylradikal reagiert. Die zweite Möglichkeit ist der Verlauf der Reaktion über ein Benzyl- und ein Thiophenylradikal.

Bei niedrigeren Senderleistungen beobachtet man trotz hoher Umsätze (116 g/kWh) aufgrund des hohen Anteils an Thioethern und vor allem Disulfiden (bis zu 47 %) nur eine Umverteilung des Schwefels und deshalb nur geringe Entschwefelungsraten.

Beim Versuch D wurde an der Kühlfallenwand ein gelber Belag entdeckt. Ein Lösungsversuch mit Aceton verlief ergebnislos, erst mit Schwefelkohlenstoff konnte dieser Belag entfernt werden. Es liegt deshalb der Verdacht nahe, daß es sich, wie bei anderen Versuchen, um ein Polymer mit hohem Schwefelanteil gehandelt hat.

3.2.5. Diphenylthioether

Diphenylthioether kommt im Erdöl vor und wurde in der Aromatenfraktion nachgewiesen [42].

Eine Entschwefelung über Raney-Nickel [43] ergab nach zwei Stunden eine 67 %-ige Entschwefelung und zeigt damit, daß auch diese Verbindung konventionell nur mit hohem Aufwand zu entschwefeln ist, obwohl die Bindungsenergie Ph-S-Ph mit 74 kcal/Mol nicht besonders hoch liegt [34].

Die Pyrolyse [44] bei 3oo °C an einem Aluminiumoxid-Siliciumdioxid-Katalysator ergab vor allem Benzol und Thianthren, bei höheren Temperaturen (5oo °C) erhält man bis zu 64 % Benzol.

Photolytisch läßt sich Diphenylthioether in Dibenzothiophen umwandeln. Diese Reaktion ist sogar zur präparativen Darstellung von Dibenzothiophen geeignet, wenn man Jod als Radikalfänger einsetzt [45].

Das Massenspektrum (Abb. 12) bei 7o eV zeigt ebenfalls eine starke Tendenz des Diphenylthioethers zur sukzessiven Abspaltung von zwei H-Atomen [41,46,47]. m/e = 185 und m/e = 184 sind mit Abstand die intensivsten Peaks im Spektrum. Deutlich zu sehen ist auch die Abspaltung von H_2S zu m/e = 152. Dieses Ion wäre formal das Biphenylenion oder ein Isomeres davon. Die Intensitäten der Fragmente bei m/e = 78 und m/e = 1o9, die auf eine Auftrennung der C-S-Bindung hinweisen, sind beide recht niedrig. Auch bei geringer Elektronenenergie (2o eV) erkennt man noch die Fragmente bei m/e = 152 sowie m/e = 78. Unterhalb von 15 eV wird auch die M-1, M-2 Fragmentierung nicht mehr beobachtet.

Der Plasmaansatz von Diphenylthioether zeigt nur wenige Produkte, die jeweils in größeren Mengen zu finden sind. Der Benzolanteil läßt mit zunehmender Leistung eine leicht steigende Tendenz erkennen. Fügt man Sauerstoff bei der Reaktion zu, so kann man bis zu [illegible] Benzol [illegible]

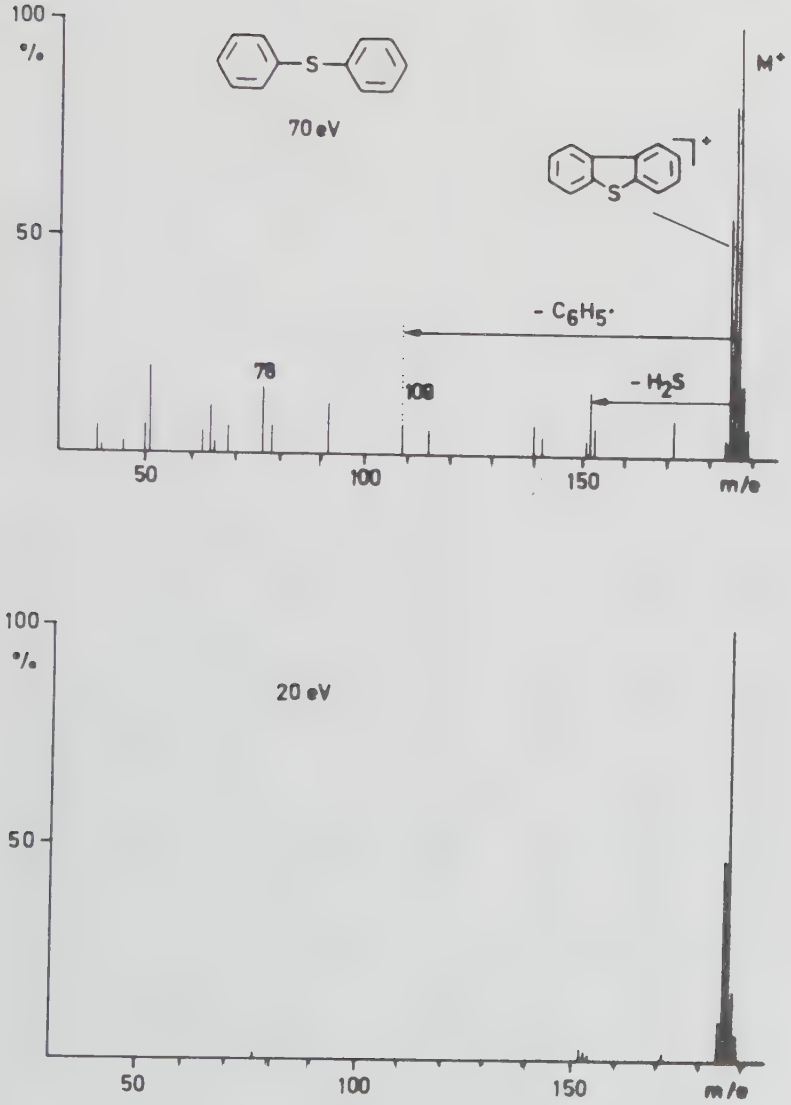

100
%
50
70 eV
M+
- C6H5·
78
108
- H2S
50
100
150
m/e
100
%
50
20 eV
50
100
150
m/e

Abb. 12

Diphenylthioether

Substanz (%)/Versuch Nr.	A	B	C	D	E
Benzol	21	22	15	31	28
Thiophen	-	-	-	-	-
1,5 Heptadien-3-in	-	-	-	-	-
Styrol	-	-	-	-	-
Thiophenol	8	9	16	14	13
Phenol	-	-	-	-	-
Inden	-	-	-	-	-
Thioanisol	-	-	-	-	-
Naphthalin	-	-	-	-	-
Biphenyl	19	15	16	19	21
Dibenzothiophen	3	4	4	12	12
Diphenyldisulfid	46	47	46	22	23
Thiophenyl-biphenyl	5	3	3	2	3
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-	-	-	-
Umsatz (GC)	29	35	35	53	45
Senderleistung (W)	2o	2o	4o	6o	8o
Versuchsdauer (min)	15	16	14	17	12
Eingesetzte Menge (g)	2,24	2,24	2,24	2,24	2,24
Kältemperatur (°C)	1oo	1oo	1o8	1o8	1o8
Polymer (geschätzt)(%)	o	o	2	2	3
Korrigierter Umsatz (%)	29,1	34,9	34,4	54,3	46,2
Schwefel im Ausgang (%)	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2
Schwefel im Produkt (%)	17,o	17,5	19,2	12,9	13,o
Produktentschwefelung (%)	1,7	-1,9	-14,5	28,9	28,2
Entschwefelung des Destillats (%)	o,5	-o,7	- 5,o	15,7	13,o
Ausbeute (g/kWh)	13o,2	146,7	82,7	71,5	64,7
Schwefel entfernt (g/kWh)	o,4	-o,5	-2,1	3,6	3,1

Fortsetzung der Tabelle siehe nächste Seite.

Fortsetzung
Diphenylthioether

Substanz ( )/Versuch Nr.	H	I	G	F
Benzol	26	41	31	29
Thiophen	-	-	1	-
1,5 Heptadien-3-in	-	1	1	1
Styrol	1	2	3	3
Thiophenol	2o	16	7	6
Phenol	5	8	25	23
Inden	-	-	1	1
Thioanisol	1	2	3	3
Naphthalin	1	3	3	3
Biphenyl	13	8	4	5
Dibenzothiophen	13	16	12	16
Diphenyldisulfid	2o	4	7	11
Thiophenyl-biphenyl	-	-	-	-
Sauerstoffzusatz (l/h)	4	4	6	8
Umsatz (GC)	5o	78	6o	48
Senderleistung (W)	5o	6o	8o	8o
Versuchsdauer (min)	1o	18	9	14
eingesetzte Menge (g)	2,24	2,24	2,24	2,24
Öltemperatur (^{o}C)	115	1oo	12o	12o
Polymer (geschätzt)(%)	2	3	2	2
Korrigierter Umsatz (%)	5o,9	79,6	62,7	5o,5
Schwefel im Ausgang (%)	17,2	17,2	17,2	17,2
Schwefel im Produkt (%)	14,2	9,1	7,3	8,5
Produktentschwefelung (%)	2o,4	51,9	62,2	55,4
Entschwefelung des Destillats (%)	1o,4	41,3	39,o	28,o
Ausbeute (g/kWh)	136,8	99,o	117,o	6o,6
Schwefel entfernt (g/kWh)	4,8	8,8	12,5	5,8

Produktgemisch finden.

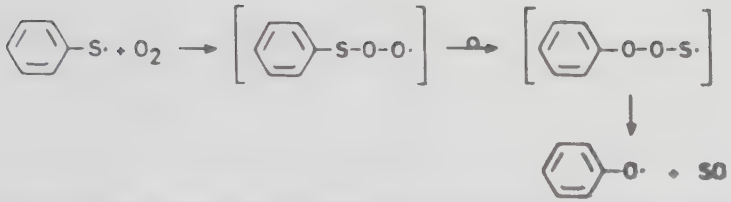
Thiophen und Styrol sind nur in geringen Mengen und bei Einsatz von Sauerstoff zu erhalten. Thiophenol verdoppelt seinen Anteil, wenn man die Leistung von 2o auf 4o W erhöht, bleibt aber dann in der Menge etwa konstant. Setzt man Sauerstoff zu, so ist dieses Verhalten genau umgekehrt: Bei den höchsten Leistungen erhält man am wenigsten Thiophenol, dafür mehr Phenol.

Inden, Thioanisol und Naphthalin sind nur bei den Versuchen mit Sauerstoff im Produktgemisch nachzuweisen, allerdings in recht geringen Mengen. Sie zeigen ebenfalls eine Zunahmetendenz bei höheren Sendeleistungen.

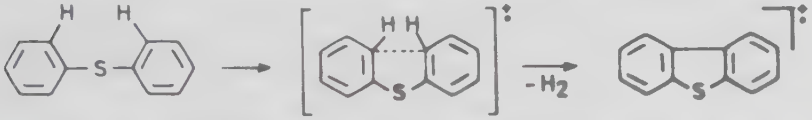
Biphenyl ist in den Ansätzen ohne Sauerstoff mit ziemlich gleich bleibenden 2o % vertreten, mit Sauerstoff sinkt sein Anteil jedoch bei höheren Leistungen bis auf 4 % ab. Dafür erhält man auch bei niedrigen Leistungen mit Sauerstoff relativ viel Dibenzothiophen, ohne Sauerstoff liegt der Wert bei niedrigen Leistungen bei 3 bis 4 %.

Diphenyldisulfid ist neben Benzol das wichtigste Produkt. Sein Anteil beträgt bei 2o W 46 %, bei 8o W immer noch 23 %. Setzt man Sauerstoff zu, kann man den Wert bei 8o W bis auf 7 % drücken.

Die Plasmaprodukte des Diphenylthioethers leiten sich zum größten Teil von Phenyl- bzw. Thiophenylradikalen ab (Abb. 13). Während ohne Sauerstoff sich die meisten Thiophenylradikale zu Diphenyldisulfid verbinden, wird mit Sauerstoff diese Reaktion zurückgedrängt: Der Disulfidanteil reduziert sich bei gleicher Senderleistung auf ein Drittel. Statt dessen bildet sich eine beträchtliche Menge Phenol. Der Angriff des Sauerstoffs am Thiophenylradikal erfolgt möglicherweise so, daß sich ein Molekül Sauerstoff anlagert und nach Umlagerung des Phenylringes sich SO abspaltet.



Die Cyclisierung des Diphenylthioethers zum Dibenzothiophen wird im Massenspetrometer, in der Photochemie und auch im Plasma beobachtet. Im Massenspektrum sieht man die Abspaltung von zwei H-Atomen vom Molekülion, so daß man von folgendem Mechanismus ausgehen kann:



Diese Cyclisierung wird dadurch begünstigt, daß das Ausgangsmolekül gewinkelt gebaut ist.

Ein zweiter Weg zum Dibenzothiophen verläuft über das Diphenyldisulfid, wobei aus diesem Molekül H_2S abgespalten wird (Mechanismus siehe Thioanisol 3.2.4.).

Im Reaktionsgemisch findet man bei Sauerstoffzusatz mehrere Produkte, die nur durch die Bildung von Acetylen aus Benzol bzw. Benzylradikalen erklärt werden können. Dazu gehören Thiophen, Styrol, Inden und Naphthalin.

Mit Sauerstoff lassen sich 8o % Umsatz erzielen, ohne Sauerstoff sind es im besten Fall nur 54 %. Die Ausbeuten je kWh liegen bei den besten Versuchen bei 147 und 137 g (Versuch B, H). Ohne Sauerstoff läßt sich trotz hoher Ausbeuten nur wenig oder gar kein Schwefel entfernen. Die negativen Entschwefelungswerte in der Tabelle entstehen bei der Berechnung dadurch, daß schwefelfreie Produkte (z.B. Gase) nicht erfaßt wurden, und daß sich der Schwefel in den tabellierten Produkten anreichert. Daraus ergibt sich, daß der Schwefel des Ausgangsmaterials im Produktgemisch lediglich umverteilt worden ist. Mit Sauerstoff erzielt man eine gute Entschwefelung von bis zu 12,5 g/kWh.

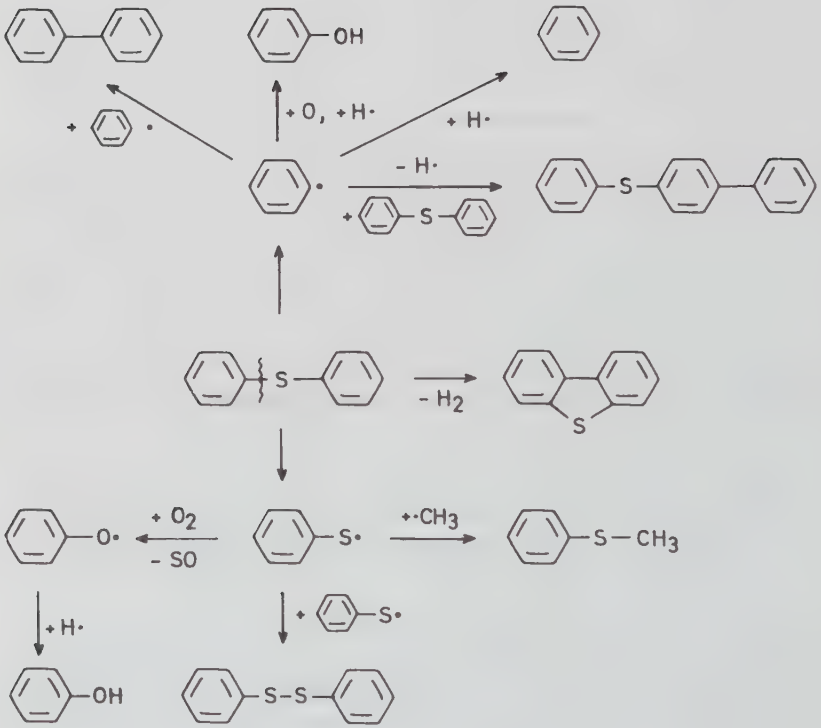


Abb. 13

3.3. Untersuchung von Disulfiden im Plasma

3.3.1. Di-n-Heptyldisulfid

Im Massenspektrometer (Abb. 14) verhält sich Diheptyldisulfid wesentlich anders als die beiden untersuchten aromatischen Disulfide. Eine direkte Eliminierung von S oder S_2 aus dem Molekülion wird nicht beobachtet. Das Fragment m/e = 164 entsteht bei der Abspaltung von C_7H_{14}, dazu ist eine Wasserstoffwanderung zum Schwefel notwendig. Ein $C_7H_{15}S$-Kation ist das Resultat des S-S-Bindungsbruchs. Der Basepeak m/e = 57 stellt ein $C_4H_9^+$ Teilchen dar, aber auch C_3, C_5, C_6 und C_7 Fragmente spalten sich vom Molekülion ab.

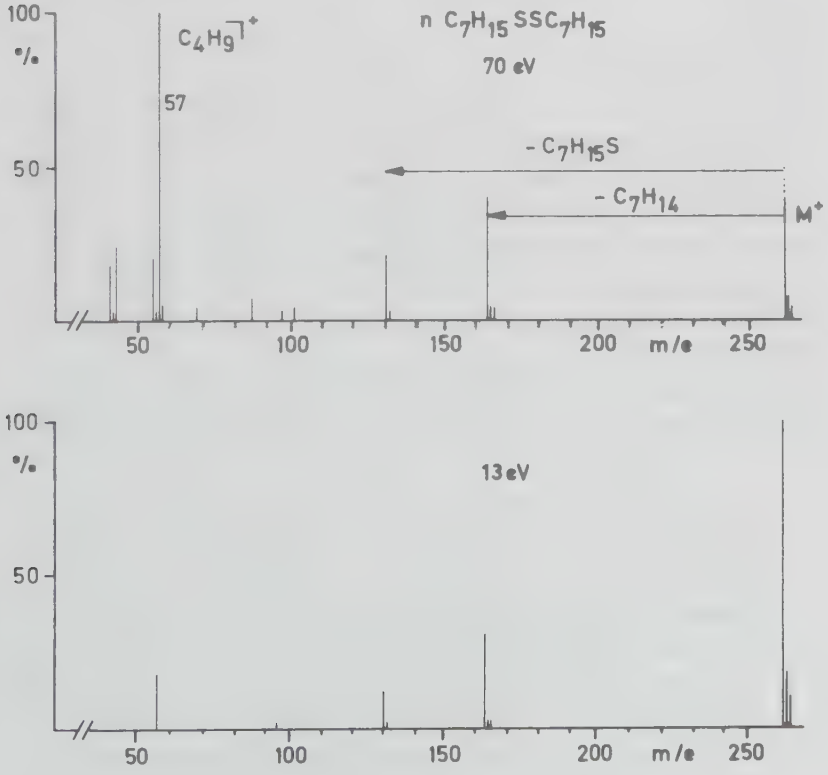


Abb. 14

Diheptyldisulfid $R = C_7H_{15}$

Substanz (%)/Versuch Nr.	A	C	B	D	E	F	G
Acetylen	-	-	-	-	-	2,8	0,4
Ethen (-an)	0,6	0,4	2,8	5,5	6,7	4,7	9,1
Propen (-an)	3,9	3,5	4,0	6,5	8,0	4,1	7,0
Buten (-an)	5,1	4,2	5,2	3,3	4,6	9,9	5,3
Penten (-an)	6,1	6,8	6,9	7,0	9,1	4,3	8,4
Hexen (-an)	0,8	2,0	3,5	3,0	2,6	11,5	1,9
Hepten (-an)	40,0	40,0	50,0	54,2	59,3	46,7	43,3
Isohepten	1,4	4,9	1,3	0,4	0,9	12,4	1,1
Propylthiophen	1,2	1,0	0,9	0,9	-	-	-
RSH	27,1	25,4	16,0	14,8	4,1	0,8	-
$C_7H_{13}SH$	4,8	2,4	1,8	1,2	1,1	1,4	0,9
$RSCH_3$	2,0	1,5	1,6	1,4	1,7	1,6	1,6
RSC_2H_5	1,4	1,0	0,7	0,6	0,7	-	0,5
RSC_3H_5	-	0,5	0,4	0,3	-	-	-
RSC_3H_7	0,9	1,0	0,7	0,4	-	-	-
$RSSCH_3$	3,1	2,7	2,2	0,8	1,2	-	0,4
$RSSC_2H_5$	1,1	1,1	0,8	-	-	-	-
$RSSC_3H_7$	0,5	1,7	1,1	-	-	-	-
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-	-	-	4	4	4
Umsatz (GC)	78,9	81,2	94,2	99,7	98,5	97,3	99,5
Senderleistung (W)	40	50	80	95	50	50	80
Versuchsdauer (min)	23	17	20	24	25	30	21
Eingesetzte Menge (g)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Oltemperatur (°C)	130	131	127	133	133	140	147
Polymer (geschätzt)(%)	5	5	5	5	-	-	-
Korrigierter Umsatz (%)	81,5	83,7	95,2	99,8	98,8	97,9	99,6
Schwefel im Ausgang (%)	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4
Schwefel im Produkt (%)	10,6	9,6	6,7	4,9	2,1	0,9	0,8
Produktentschwefelung (%)	63,3	66,9	77,9	83,9	93,2	97,3	97,4
Entschwefelung des Destillats (%)	51,6	56,1	74,2	83,7	92,1	95,3	97,1
Ausbeute (g/kWh)	96,6	107,4	64,9	47,7	84,4	69,7	63,3
Schwefel entfernt (g/kWh)	14,9	17,6	12,3	9,8	19,2	16,6	15,1

Im 15 eV Spektrum führt die Hauptreaktion zum $C_7H_{15}SSH^+$, aber auch die Bildung von Heptylschwefelkationen ist noch deutlich zu sehen. Das Fragment $C_4H_9^+$ tritt nun mit wesentlich verminderter Intensität auf.

In dem Produktgemisch der Plasmaansätze ohne Sauerstoff dominieren zwei Substanzen: Hepten und Heptylmercaptan. Sie nehmen zusammen immer ungefähr 65 % ein.

Der Prozentsatz an Hepten/Heptan zeigt mit zunehmender Leistung eine steigende Tendenz, und nimmt bei 8o W genau die Hälfte der Produktmenge ein, bei 95 W sind es sogar 54,2 %. Heptan ist in diesen Wert eingerechnet. Sein Anteil beträgt ungefähr 1 bis 3 % von der gesamten Produktmenge.

Die Ausbeute an Heptylmercaptan sinkt bei Leistungserhöhung von 27,1 auf 14,8 %.

Niedrig siedende Produkte vom Hexen (-an) bis zum Ethen (-an) sind besonders stark vertreten bei den Versuchen B und D. Sie können zusammen über 2o % des Produktgemisches erreichen. Bemerkenswert ist, daß wie beim Diheptylthioether und Heptylmercaptan das C_6-Produkt nur in kleinen Mengen beobachtet wird.

Die übrigen Produkte sind Thioether und Disulfide aus $C_7H_{15}S(S)$ und einem kürzeren Kettenfragment von C_1 bis C_3. Sie sind nur in geringen Mengen vorhanden und besonders die Disulfide nehmen bei hoher Sendeleistung stark ab, bzw. verschwinden völlig.

Bei den Versuchen mit Sauerstoffzusatz entstehen praktisch keine schwefelhaltigen Produkte mehr.

Den Hauptbestandteil bildet Hepten (-an), das bei 8o W 63,3 % erreicht. Nimmt man den Prozentsatz an Isohepten dazu, ergibt sich auch bei einer Veränderung der Sendeenergie eine ziemlich gleich bleibende Ausbeute an diesen Substanzen.

Heptylmercaptan, ohne Sauerstoff ein Hauptprodukt, ist bei 80 W Senderleistung überhaupt nicht mehr nachzuweisen. Auch die Thioether und Disulfide haben stark abgenommen oder sie sind nicht mehr im Gemisch vorhanden.

Dagegen entstehen einige Produkte, die zwei bis sechs Kohlenstoffatome besitzen. Die Ausbeute schwankt stark mit der eingesetzten Leistung, doch muß auch hier die Einschränkung gemacht werden, daß Gase nicht quantitativ erfaßt werden konnten (siehe Versuchsauswertung im Anhang).

Die Umsatzziffern sind ohne Sauerstoffzusatz schon sehr hoch. Mischt man Sauerstoff zu, läßt sich die Substanz schon bei 50 W nahezu quantitativ umsetzen.

Die prozentuale Produktentschwefelung erreicht ebenfalls mit Sauerstoff die günstigsten Werte. Der Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials wird im besten Fall (Versuch G) bis auf 0,8 % reduziert.

Dank des hohen Umsatzes und der fast vollständigen Entschwefelung beträgt die Entschwefelung des Destillats mit Sauerstoff bei 80 W Senderleistung fast 100 %. Der vergleichbare Wert ohne Zusatz liegt bei 74,2 %.

Die energiebezogenen Ausbeuten sind ohne Sauerstoff bei niedrigen Sendeleistungen höher, auch die Entschwefelungsrate ist dort für diese Versuchsreihe am besten. Mit Sauerstoff sinkt die Ausbeute etwas ab, doch man erzielt beim Versuch E 19,2 g Schwefelabspaltung je kWh.

Die Plasmareaktion des Diheptyldisulfids gibt ohne Sauerstoff zwei Hauptprodukte: Hepten (mit sehr wenig Heptan) und Heptylmercaptan. Die Ausbeute beider Substanzen läßt sich über die Sendeleistung steuern, d.h. bei hoher Leistung wird sicher ein Teil des Heptylmercaptans in Hepten umgesetzt.

Die Hauptmenge des Heptens wird vermutlich direkt aus dem Ausgangsmolekül abgespalten. Möglicherweise ähnlich den

Vorgängen im Massenspektrometer. Übrig bleiben würde dann $C_7H_{15}SSH$, das sicher unter den Plasmabedingungen sehr instabil ist und zum Heptylmercaptan weiterreagiert. Formal ist auch ein Verlust von H_2S_2 zum Hepten denkbar. S_2 scheint im Plasma eine gute Abgangsgruppe zu sein, die leicht das Molekül verläßt. Anders wären die geringen Ausbeuten an Sulfiden und Disulfiden kaum zu erklären.

Mit Sauerstoff wächst der Heptenanteil ungefähr um den Prozentsatz des Heptylmercaptans. Heptylmercaptan bildet sich durch homolytische Spaltung der S-S-Bindung. Offensichtlich ist dieses Schwefelradikal ein günstiger Angriffspunkt für den Sauerstoff, wobei nach Anlagerung des Sauerstoffs möglicherweise HSO_2 das Molekül verläßt. Damit steht auch der Reaktion von Ethen, Propen usw. kein Partner zur Thioetherbildung zur Verfügung.

3.3.2. Diphenyldisulfid

Diphenyldisulfid wurde bereits im vergangenen Jahrhundert in der "Rotglühhitze" pyrolysiert. Doch statt des erwarteten Dibenzo-[1,2]-dithiin erhielt Graebe [48] nur Dibenzothiophen.

Die Photolyse von Diphenyldisulfid in der Gasphase [49] unter Zusatz von Cumol als Wasserstoffdonator ergibt Thiophenol. Dabei wurden Thiophenylradikale als Zwischenstufe nachgewiesen. Thiophenol entsteht bei der Belichtung in der flüssigen Phase auch ohne protonenhaltige Lösungsmittel [5o].

Das Massenspektrum [41] (7oeV/Abb. 15) der Verbindung weist als intensivstes Fragment (m/e = 1o9) das Thiophenylkation auf. Vom Molekülion werden S, HS, S_2 und H_2S abgespalten. Alle diese Prozesse verlaufen einstufig und sind durch metastabile Peaks gesichert [41,46].

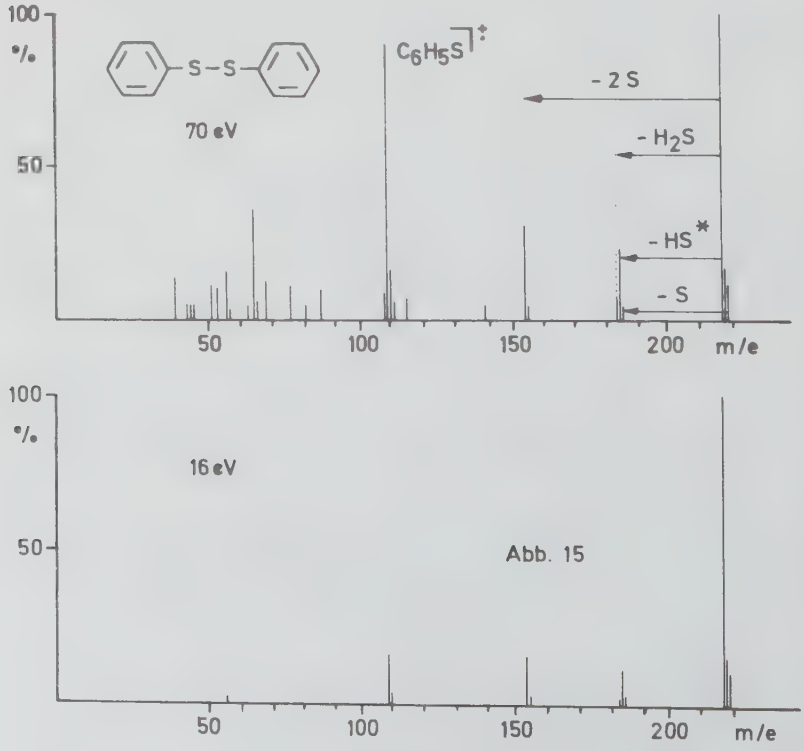


Abb. 15

Formal entsteht dabei das Diphenylthioetherion, das Biphenylion und das Ion des Dibenzothiophens. Die Intensitäten bleiben jedoch bei allen drei Ionen niedrig.

Das Massenspektrum bei 16 eV Elektronenenergie zeigt einen wesentlich schwächeren Peak bei m/e = 1o9. Es gibt nun drei Reaktionen, die Fragmente mit gleicher Intensität liefern: Die Abspaltung von HS·, S_2 und C_6H_5S· . Fragmente der Phenylringe sind fast nicht mehr zu beobachten.

Im Plasma entstehen ohne Sauerstoffzusatz vier Hauptprodukte: Benzol, Thiophenol, Diphenylthioether und Dibenzothiophen. Sie sind alle in ihrer Ausbeute von der Senderleistung abhängig.

Benzol erhöht seinen Anteil am Produktgemisch von 16,9 auf 36,8 %, wenn man die Senderleistung von 7o W auf 14o W bringt.

Thiophenol findet man bei Leistungserhöhung immer weniger, bei 14o W sind es nur noch 16,4 %.

Auch beim Diphenylthioether sinkt dann der Prozentsatz von 23,5 % ungefähr auf die Hälfte.

Der Gehalt des Gemisches an Dibenzothiophen beträgt bei hohen Leistungen bis zu 24,4 %.

Von den übrigen Produkten sind noch Biphenyl und Biphenylen erwähnenswert, Biphenyl entsteht bei 14o W zu 4,7 %.

Setzt man dem Plasma Sauerstoff zu, erhält man schon bei 7o W Senderleistung 33,2 % Benzol, also fast so viel wie bei 14o W ohne Zusatz.

Thiophenol erreicht maximal 1o,6 % bei Versuch H, mit längerer Versuchsdauer findet man noch 15,4 % Phenol.

Der Anteil an Diphenylthioether vermindert sich auf 6,8 bis 7,6 % und auch Dibenzothiophen ist weniger geworden.

Biphenylen und Biphenyl entstehen ungefähr in denselben Mengen wie ohne Zusatz. Die anderen Produkte, wie Thio-

Diphenyldisulfid

Substanz (%)/Versuch Nr.	D	B	E	F	H
Benzol	16,9	22,8	36,8	33,2	29,4
Thiophen	-	-	-	4,2	1,9
Xylol	-	-	-	0,7	-
Phenylacetylen	0,4	1,1	1,3	2,5	2,4
Thiophenol	30,1	23,5	16,4	9,1	10,6
Phenol	-	-	-	-	15,4
Inden	2,8	0,7	0,5	3,0	5,7
Thioanisol	0,6	0,9	0,8	1,9	5,3
Naphthalin	0,4	0,8	1,0	2,1	2,3
Benzothiophen	1,1	1,0	1,5	2,5	2,7
Biphenyl	2,3	3,8	4,7	4,1	2,1
Biphenylen	2,1	-	0,9	1,4	1,0
Diphenylthioether	23,5	15,6	11,5	7,6	6,2
Dibenzothiophen	19,7	23,7	24,4	17,8	14,3
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-	-	4	6
Umsatz (GC)	48,0	77,8	84,1	91,2	78,6
Senderleistung (W)	70	100	140	70	70
Versuchsdauer (min)	20	22	18	15	26
Eingesetzte Menge (g)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Öltemperatur (^{o}C)	138	132	137	152	143
Polymer (geschätzt) (%)	5	5	5	15	15
Korrigierter Umsatz (%)	54,6	81	86,9	93	82,5
Schwefel im Ausgang (%)	29,4	29,4	29,4	29,4	29,4
Schwefel im Produkt (%)	7,9	14,1	11,6	9,3	9,5
Produktentschwefelung (%)	79,3	60,4	68,6	75,4	74,8
Entschwefelung des Destillats (%)	43,4	48,9	59,5	70,1	61,7
Ausbeute (g/kWh)	46,8	44,1	41,4	100,3	54,4
Schwefel entfernt (g/kWh)	10,9	7,8	8,3	23,5	11,9

phen, Phenylacetylen, Inden, Naphthalin und Benzothiophen erreichen maximal zusammen 2o,3 % (Versuch H).

Ohne Sauerstoff erzielt man Umsätze zwischen 54,6 % bei 7o W und 86,9 % bei 14o W. Die Entschwefelung des Produkts liegt bei fast 8o %. Die höchste Ausbeute je kWh wird mit 46,8 g bei 7o W erreicht. 1o,9 g Schwefel können mit einer Kilowattstunde im besten Fall entfernt werden.

Mit Sauerstoff läßt sich das Ausgangsmaterial schon mit 7o W zu 93 % umsetzen und die Entschwefelung des Produkts ist beinahe gleich hoch wie ohne Zusatz. Je kWh können Ausbeuten von 1o6,3 g erzielt und 23,5 g Schwefel entfernt werden. Ein Sauerstoffzusatz von 4 l/h ist günstiger für die Entschwefelung als einer von 6 l/h.

Die wichtigsten Produkte haben ihren Ursprung in zwei Radikalen, die beim Bruch der S-S bzw. C-S-Bindung entstehen: Phenyl- und Thiophenylradikal (Abb. 16).

Da im Plasma auch die beiden Phenylringe angegriffen werden, können sich Phenylradikale ein H-Atom von diesen Bruchstücken abstrahieren und Benzol bilden.

Biphenyl ergibt die Dimerisierung zweier Phenylradikale.

Diphenylthioether läßt sich aus einem Phenyl- und einem Thiophenylradikal kombinieren. Er ist wahrscheinlich die Vorstufe zum Dibenzothiophen. Dafür spricht die erhöhte Ausbeute an Dibenzothiophen bei 14o W, wobei gleichzeitig der Thioether stark abnimmt. Diese Abnahme wird außerdem dadurch erklärbar, daß aus Thiophenol Benzol entsteht und somit die Reaktion von Phenyl- und Thiophenylradikalen eingeschränkt wird. Dibenzothiophen könnte auch aus einem intermediär gebildeten Dibenzo-[1,2]-dithiin stammen, aus dem ein Schwefelatom abgespalten wurde. Entfernt man daraus beide Schwefelatome, erhält man Biphenylen. Der Anteil an Biphenylen ist so groß, daß eine andere Möglichkeit seine Entstehung zu erklären kaum in Frage kommt (siehe Dibenzothiophen 3.4.3.). S_2 ist auch eine gute Ab-

gangsgruppe (siehe Dibenzyldisulfid 3.3.3./Diheptyldisulfid 3.3.1.).

Phenol entsteht bei Sauerstoffzusatz aus einem Phenyl- oder Thiophenylradikal (siehe Diphenylthioether 3.2.5.). Daß Phenol bei dem Versuch F nicht nachgewiesen wurde, hängt wahrscheinlich mit der kurzen Reaktionszeit zusammen.

Die übrigen Produkte, Thiophen, Phenylacetylen, Inden, Thioanisol, Naphthalin und Benzothiophen erfordern alle eine Aufspaltung der Benzolringe in C_1 bis C_4 Teile, die sich dann in zum Teil mehrstufigen Reaktionsschritten miteinander verbinden.

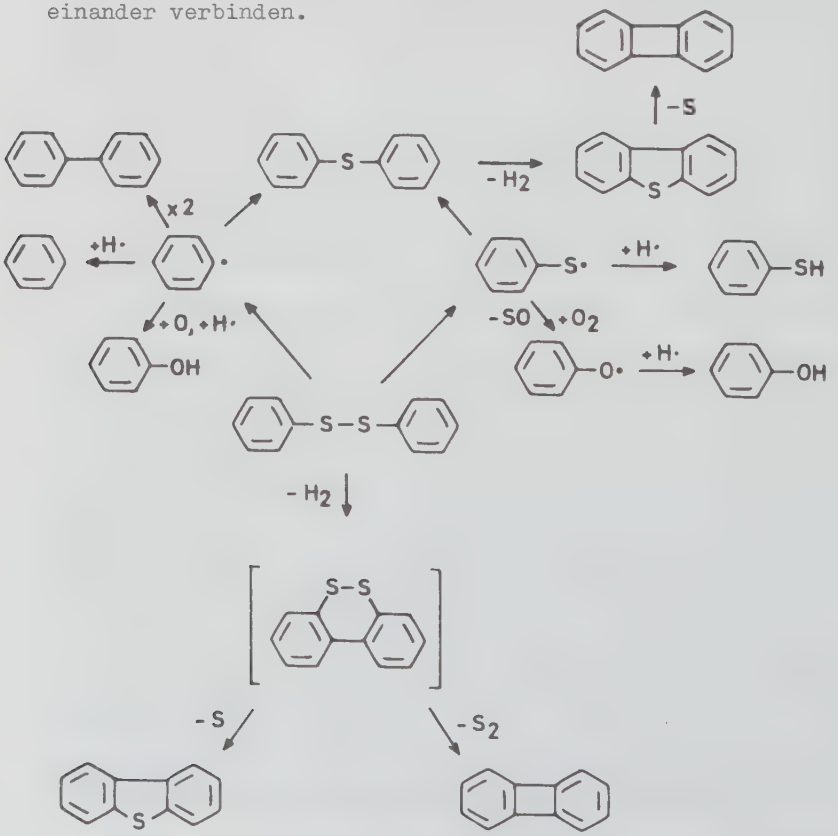


Abb. 16

3.3.3. Dibenzyldisulfid

Untersuchungen von Dibenzyldisulfid unter der Einwirkung von Licht zeigten, daß das Benzylschwefelradikal bei einer Temperatur von 77 K stabil ist. Es gelang, das grüne Radikal mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachzuweisen [49].

Im Massenspektrometer (Abb. 17) läßt sich ein Ion bei m/e = 123 nicht beobachten, das einem Benzylschwefelkation entsprechen würde. Das 7o eV Spektrum weist lediglich ein sehr kleines Fragment bei m/e = 121 auf, das einem um zwei Protonen verminderten Benzylschwefelkation zukom en könnte.

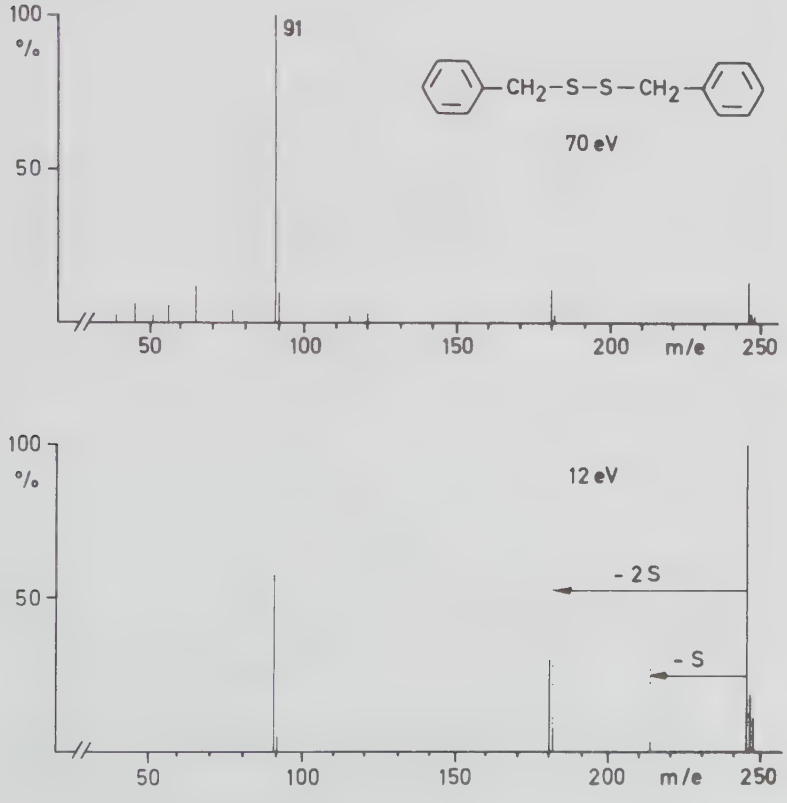


Abb. 17

Dibenzyldisulfid

Abgang (%)/Versuch Nr.	A	B
Benzol	4,1	2,5
Toluol	1,7	0,2
Benzylmercaptan	19,1	11,3
Biphenyl	Spur	Spur
Diphenylmethan	1,6	1,7
Diphenylethan	58,1	65,5
Nicht identifiziert	9,1	8,8
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-
Umsatz (GC)	16,4	16,8
Heizerleistung (W)	50	45
Versuchsdauer (min)	20	22
Eingesetzte Menge (g)	3,5	3,5
Öltemperatur (°C)	160	155
Polymer (geschätzt)(%)	5	5
Korrigierter Umsatz (%)	20,1	20,9
Schwefel im Ausgang (%)	26,0	26,0
Schwefel im Produkt (%)	4,9	3,3
Produktentschwefelung (%)	85,3	90,2
Entschwefelung des Destillats (%)	17,2	18,8
Ausbeute (g/kWh)	42,3	44,3
Schwefel entfernt (g/kWh)	9,4	10,4

Das Molekülion zerfällt ziemlich leicht unter Bildung des Tropyliumions (m/e = 91). Die hohe Stabilität dieses Ions und des S_2 Teilchens ist vermutlich der Grund, weshalb nicht bevorzugt die S-S sondern die beiden C-S-Bindungen gebrochen werden. Die Abspaltung von S_2 (m/e = 182) verläuft in einem Schritt, eine Abtrennung von nur einem S-Atom wird nicht beobachtet.

Im 12 eV Spektrum kann man diese Reaktion nachweisen. Die direkte Abspaltung von S_2 sowie die Bildung von Tropyliumkationen überwiegt jedoch bei weitem.

In der Literatur veröffentlichte Massenspektren von denselben Autoren [46,51] weisen wesentlich mehr Fragmente auf, besonders im höheren Massenbereich, so daß der Verdacht besteht, daß sie bei zu hoher Temperatur ins Massenspektrometer gebracht wurden (die Substanz ist nur bis etwa 25o °C thermisch stabil).

Die Umsetzung von Dibenzyldisulfid im Plasma ergibt zwei Hauptprodukte: Benzylmercaptan und Diphenylethan, wobei Diphenylethan allein zwei Drittel der Produktmenge einnimmt.

Benzylmercaptan ist mit 19,1 % das einzige schwefelhaltige Reaktionsprodukt im Gemisch.

Benzol und Toluol sind bei den Versuchen zusammen mit 11 % vertreten.

Diphenylmethan und Biphenyl konnten nur in kleinsten Mengen bzw. als Spur (unter o,5 % nachgewiesen werden). Der Umsatz mit 2o,1 bzw. 2o,9 % liegt für den Einsatz von 5o bzw. 45 W ziemlich niedrig. Dennoch kann eine Entschwefelung des Produkts von etwa 9o % erzielt werden. Die Entschwefelung des Destillats muß wegen des geringen Umsatzes jedoch niedrig bleiben.

Die Ausbeute je kWh betragen 42 bis 44 g. Die beste Entschwefelung zeigt sich beim Versuch B mit 1o,4 g/kWh. Dibenzyldisulfid kann im Plasma sowohl an der Benzyl-S-

Bindung als auch zwischen den beiden Schwefelatomen aufgetrennt werden (Abb. 18).

Die Hauptreaktion führt zu einem Benzylradikal, das sehr stabil ist, sowie zu den stabilen S_2 Teilchen. Benzylradikale können nun mit verschiedenen anderen Radikalen reagieren oder dimerisieren zu Diphenylethan. Möglicherweise kann Diphenylethan auch direkt aus einem Molekül der Ausgangssubstanz durch Abspaltung eines S_2 Teilchens wie im Massenspektrometer entstehen.

Benzylradikale sind noch an der Bildung von Toluol (Abstraktion eines H-Atoms von Fragmenten der Phenylringe) und Diphenylmethan (Reaktion mit einem Phenylradikal) beteiligt.

Wie bei der Photolyse von Dibenzyldisulfid läßt sich im Plasma auch die S-S-Bindung auftrennen. Benzylschwefelradikale führen zum einzigen noch schwefelhaltigen Produkt, dem Benzylmercaptan. Phenylradikale spielen bei dieser Plasmareaktion nur eine untergeordnete Rolle. Spuren von Diphenyl, sehr wenig Benzol und auch die geringe Menge von Diphenylmethan beweisen, daß sich Phenylradikale aus der Ausgangsverbindung nur schwer bilden.

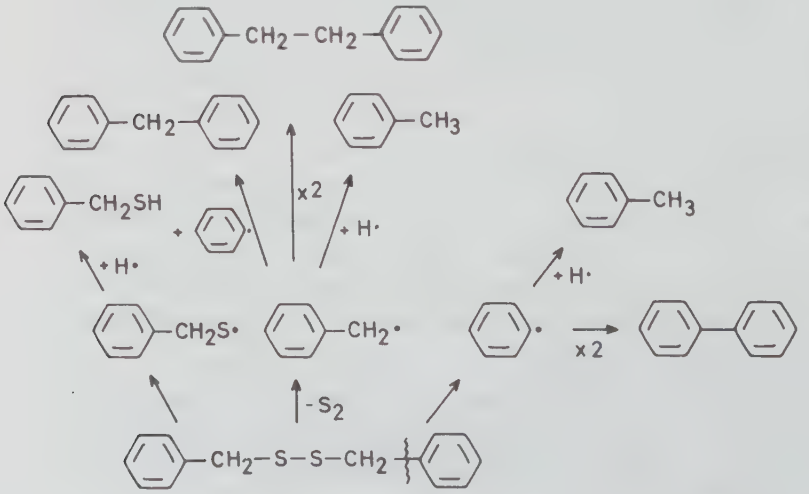


Abb. 18

3.4. Untersuchung cyclischer Schwefelverbindungen im Plasma

3.4.1. Thiophen

Leitet man Acetylen und H_2S durch heiße Eisenröhren, dann entsteht Thiophen [52]. Bei Temperaturen von 800 °C zersetzt sich Thiophen wieder [53]. Das Pyrolysat enthält H_2S, 0,5 % Benzol, 35 % Methan und 65 % Wasserstoff. Ethylen, Acetylen oder andere Kohlenwasserstoffe wurden nicht beobachtet.

Das 70 eV Massenspektrum [54] zeigt zwei Fragmentierungen mit hoher Intensität (Abb. 19).

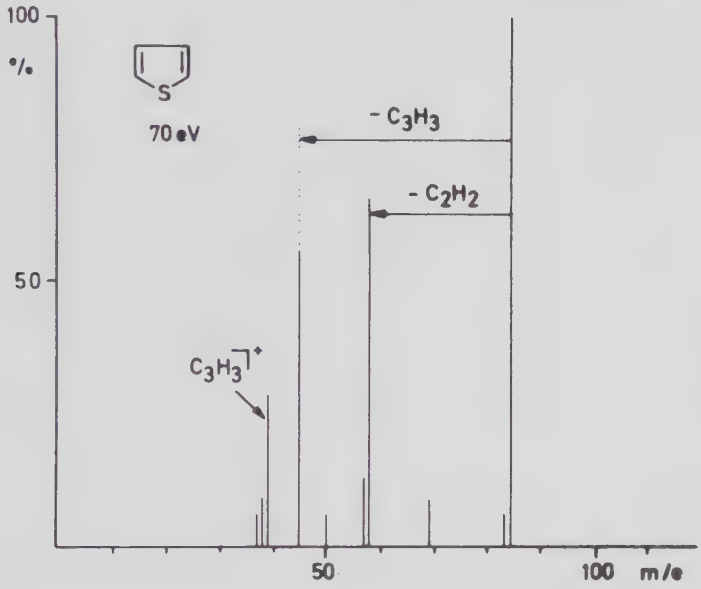


Abb. 19

Aus dem Molekülion wird Acetylen oder ein C_3H_3 Teilchen abgespalten. Wird aus dem Molekülion HCS eliminiert, dann bildet sich das $C_3H_3^+$ Ion.

Thiophen

Versuch Nr.	E	F	G	H	I	J
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-	-	4	4	4
nicht umgesetztes Thiophen (g)	4,5	4,8	3,5	4,2	3,45	1,8
gasförmige Produkte (g)	1,31	1,22	1,97	2,12	2,87	4,52
Polymer in der Kühlfalle (g)	0,51	0,3	0,85	-	-	-
Senderleistung (W)	4o	6o	8o	4o	6o	8o
Versuchsdauer (min)	57	47	5o	49	68	61
Eingesetzte Menge (g)	6,32	6,32	6,32	6,32	6,32	6,32
Öltemperatur (°C)	4o	5o	5o	45	5o	5o
Korrigierter Umsatz (%)	35,5	31,3	52,o	44,9	57,3	8o,2
Schwefel im Ausgang (%)	38	38	38	38	38	38
Schwefel im Produkt (%)	15,4	1o,9	16,6	0	0	0
Produktentschwefelung (%)	7o,3	8o,2	67,6	1oo	1oo	1oo
Entschwefelung des Destillats (%)	24,9	25,1	35,1	44,9	57,3	8o,2
Ausbeute (g/kWh)	59	42,1	49,3	8o,8	55,3	68,3
Schwefel entfernt (g/kWh)	15,8	12,9	12,7	36,o	2o,3	33,7

Die bei der Plasmareaktion von Thiophen entstehenden Produkte sind alle gasförmig, bis auf zwei in sehr geringen Mengen vorkommende nicht identifizierte Substanzen. Eine Analyse der bei -196 °C ausfrierbaren Gase ergab folgende Zusammensetzung:

Acetylen	85,2 %
Propin	6,9 %
Allen	2,5 %

Wasserstoff und Methan konnten nicht bestimmt werden und H_2S wurde nicht festgestellt.

Bei allen Versuchen wurde ein Polymerbelag an der Reaktorwand beobachtet, der bei den Versuchen ohne Sauerstoffzusatz ungefähr der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials entspricht ($C_{4,2}H_4S_{1,2}$). Er hat also nur einen schwach erhöhten Gehalt an Schwefel gegenüber Thiophen. Mit Sauerstoffzusatz enthält dieses Polymer etwa 7 % mehr Schwefel als Thiophen und noch 7 % Sauerstoff ($C_{4,2}H_4S_{1,6}O_{0,5}$).

Nur bei den Versuchen ohne Sauerstoff wird in der Kühlfalle ein kräftig gelbes polymeres Material in kleinen Flöckchen gefunden, das lt. Elementaranalyse die Zusammensetzung $C_{2,1}H_2S_{1,1}$ (Versuch F) bzw. $C_{1,9}H_2S_{1,4}$ (Versuch E) besitzt. Es enthält also bis zu 75 % Schwefel (Thiophen 38 %). Dies entspricht ungefähr dem Verlust von Acetylen aus dem Ausgangsmolekül. Das Polymer ist in die Berechnung als Produkt mit einbezogen.

Jeweils drei Versuche wurden mit und ohne Sauerstoff bei 4o, 6o und 8o W durchgeführt. Der Sauerstoffstrom betrug 4 l/h. Es lassen sich bei allen Versuchen bei Sauerstoffzusatz Umsatzsteigerungen feststellen. Am besten ist dies bei den 8o W Versuchen zu sehen, hier steigt der Umsatz von 52,o auf 8o,2 % an.

Mit Sauerstoff sind die günstigsten Ausbeuten je kWh erreicht worden. Die Entschwefelungsraten von 33g/kWh sind sehr hoch.

Die Reaktionen von Thiophen im Plasma ähneln etwas den Vorgängen im Massenspektrometer. Das Polymer in der Kühlfalle und der hohe Anteil an Acetylen im gasförmigen Produktgemisch zeigen, daß Thiophen im Plasma leicht Acetylen abspaltet.

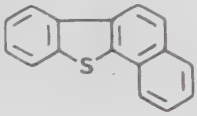
Propin und Allen sind dagegen nur in geringen Mengen nachgewiesen. Sie entstehen formal durch eine CS-Eliminierung aus dem Ausgangsmolekül. Dies wird durch neuere, noch nicht abgeschlossene Versuche bestätigt [55] bei denen CS_2 in der Kühlfalle festgestellt wurde (bei Senderleistungen über 1oo W).

3.4.2. Benzo[b]thiophen

Benzothiophen ist einer der schwefelhaltigen Grundkörper, die man im Erdöl findet [56,57,58]. Es ist mit konventionellen Methoden nur schwer zu entschwefeln [59].

Die Einwirkung von Licht auf Benzothiophen ist genau untersucht worden [60]. Unter Abspaltung von H_2 entsteht:

oder unter H_2S-Verlust:



Im Massenspektrum bei 70 eV (Abb. 20) sieht man ein äußerst stabiles Molekül. Die intensivsten Fragmente erreichen nur etwa 12 % vom Molpeak. Die Ionen bei m/e = 89, 90, 102, 108 entstehen bei der Fragmentierung des Fünfrings [60,61]. Dabei kommen alle denkbaren Aufspaltungen vor. Vom Molekülion werden HCS, CS, S und C_2H_2 abgetrennt. Ein Thiophenkation (m/e = 84) bleibt nach der Abspaltung von C_4H_2 aus dem Molekülion übrig. Diese Reaktionen sind auch bei 20 eV noch deutlich zu beobachten.

In den Plasmaansätzen ohne Sauerstoff finden sich nur Toluol und Phenylacetylen. Bei höherer Leistung (80W) entstehen fast 95 % Phenylacetylen. Die Umsätze sind allerdings sehr niedrig. Setzt man Sauerstoff zu, erreicht man bei 40 W und 80 W kaum eine Änderung. Erst bei 100 bzw. 120 W bringt man den Umsatz auf 43 %. Dabei entstehen neue Produkte.

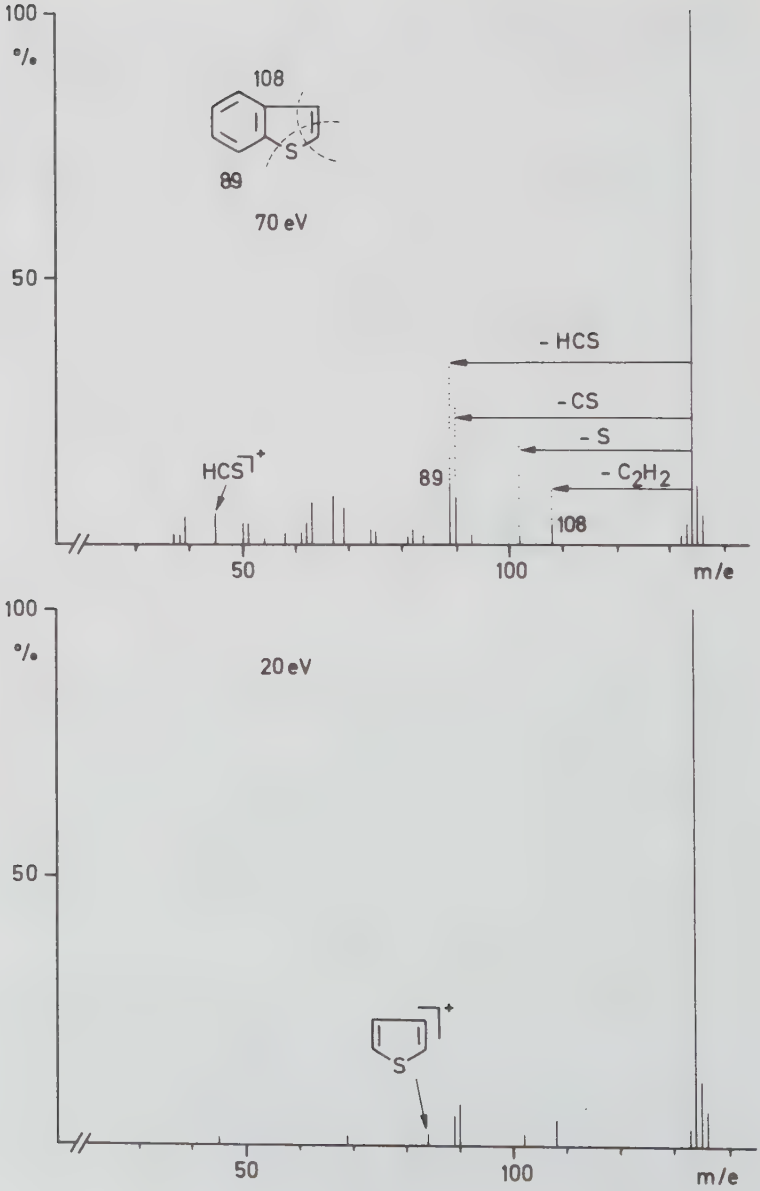

100
%
108
S
89
70 eV
50
- HCS
- CS
- S
- C2H2
HCS+
89
108
50
100
m/e
100
%
20 eV
50
S+
50
100
m/e

Abb. 20

Benzo[b]thiophen

Substanz (%)/Versuch Nr.	A	B	C	D	E	F	G	H
Acetylen	-	-	-	-	-	7,9	1,8	4,9
nicht identifizierte Gase	-	-	-	-	-	11,7	6,9	11,8
Benzol	-	-	-	-	-	19,0	23,7	27,5
Thiophen	-	-	-	-	-	3,8	3,7	5,8
Toluol	43,4	28,8	5,3	9,1	7,2	4,8	5,5	6,0
Phenylacetylen	56,5	71,2	94,7	90,9	92,8	22,3	27,0	24,2
Phenol	-	-	-	-	-	14,0	14,3	14,7
Benzaldehyd	-	-	-	-	-	12,5	13,2	3,5
nicht identifizierte sonstige Produkte	-	-	-	-	-	3,6	3,6	3,4
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-	-	6	6	6	8	4
Umsatz (GC)	0,6	1,8	4,3	7,2	6,7	36,3	28,1	37,1
Sonderleistung (W)	15	40	80	80	40	100	120	120
Versuchsdauer (min)	10	10	10	10	14	20	18	17
eingesetzte Menge (g)	2,0	2,0	2,0	1,8	1,6	2,0	2,0	2,0
Ofentemperatur (°C)	50	56	58	55	56	40	55	60
Polymer (geschätzt) (%)	5	5	5	5	5	5	5	5
Korrigierter Umsatz (%)	0,8	2,4	5,6	9,2	8,6	42,5	33,6	43,1
Schwefel im Ausgang (%)	23,9	23,9	23,9	23,9	23,9	23,9	23,9	23,9
Schwefel im Produkt (%)	0	0	0	0	0	1,4	1,4	2,2
Produktentschwefelung (%)	100	100	100	100	100	95,3	95,4	92,8
Entschwefelung des Destillats (%)	0,8	2,4	5,6	9,2	8,6	40,5	32,1	40
Ausbeute (g/kWh)	6,3	7,1	8,4	12,5	16,6	25,5	18,7	25,4
Schwefel entfernt (g/kWh)	1,5	1,7	2,0	3,0	4,0	5,8	4,3	5,6

Acetylen hat einen Anteil von bis zu 8 % am Produktgemisch. Andere nicht identifizierte gasförmige Stoffe nehmen 12 % ein.

Benzol ist eines der Hauptprodukte und bei höherer Sendeleistung erreicht es 27,5 %. Thiophen und Toluol sind mit jeweils etwa 6 % nur in kleinen Mengen vorhanden. Phenylacetylen entsteht ungefähr in denselben Mengen wie Benzol.

Phenol findet man in Ausbeuten zwischen 12,7 und 14 %. Benzaldehyd ist nur im Versuch H bei einem Sauerstoffzusatz von 4 l/h deutlich weniger vertreten als in den Versuchen mit 6 bzw. 8 l/h. Die Umsätze bei dieser Plasmareaktion sind ohne Sauerstoff sehr klein. Deshalb liegen die Entschwefelungsraten trotz 1oo %-iger Entschwefelung des Produkts auch ziemlich niedrig. Setzt man Sauerstoff zu, erhöht sich der Umsatz und die prozentuale Entschwefelung liegt immer noch über 9o %. Aber auch dies hebt die Umsatzzahlen je kWh nur auf 25,5 g und die Entschwefelung ist mit höchstens 5,8 g/kWh nicht besonders günstig.

Thiophen kann sich auf zwei verschiedenen Wegen bilden: Man spaltet die Bindung zwischen der Position 7 und dem Fünfring und läßt das Wasserstoffatom aus Position 6 in einer 1,5-Wanderung zum Thiophenring gelangen. In einer 1,3-Wanderung kommt das H-Atom aus Position 5 zum Ring unter Auftrennung der Bindung zwischen C_4 und dem Fünfring. Die Produkte sind Diacetylen und Thiophen (Abb. 21).

Eine andere Möglichkeit zur Bildung von Thiophen ist die Abspaltung von Dehydrobenzol aus dem Ausgangsmolekül. Dabei entsteht ein Diradikal, das mit Acetylen Thiophen bilden könnte. Dieser zweite Weg ist weniger wahrscheinlich, da er einen Zweierstoß voraussetzt.

Eliminiert das Ausgangsmolekül CS, erhält man ein Diradikal, das entweder zu Toluol weiterreagieren kann oder mit Sauerstoff Benzaldehyd bildet. Sowohl Benzaldehyd [18] als auch Phenylacetylen [72] können im Plasma ihre funktionel-

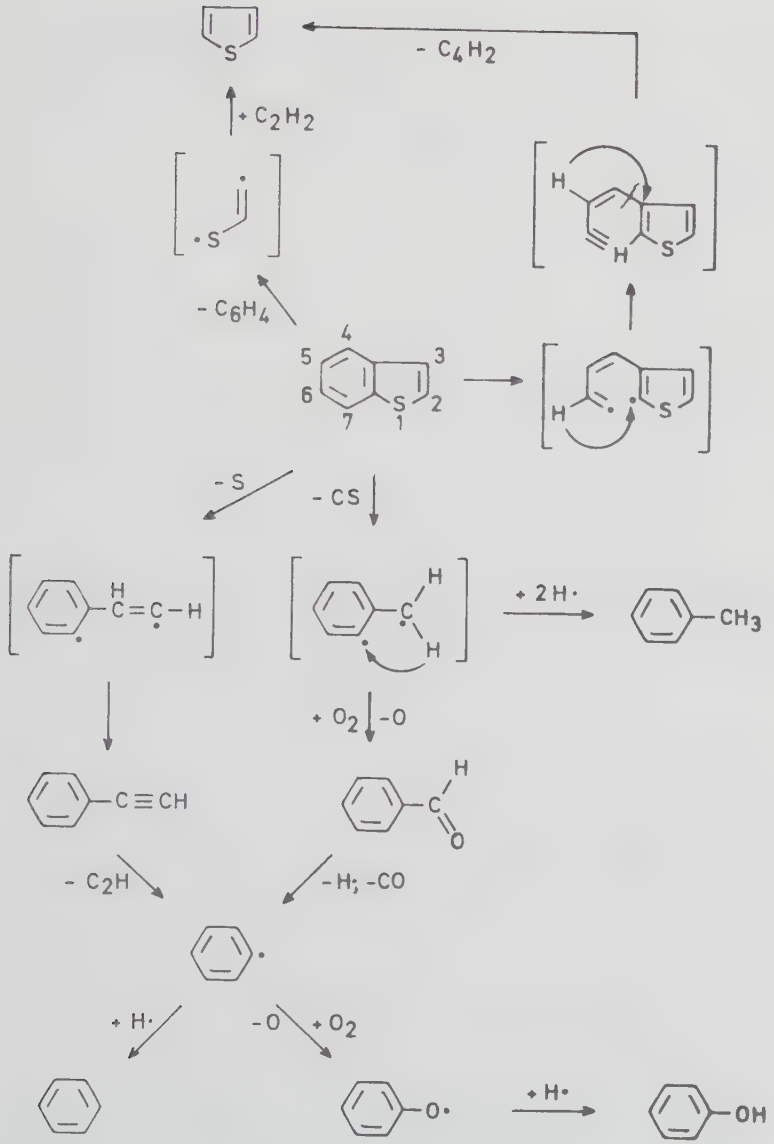


Abb. 21

len Gruppen abspalten und Phenylradikale bilden, die sich entweder durch H-Abstraktion (z.B. von einem Ausgangsmolekül) zu Benzol stabilisieren oder mit Sauerstoff zu Phenoxyradikalen weiterreagieren, die dann ebenfalls durch Wasserstoffabstraktion Phenol bilden.

3.4.3. Dibenzothiophen

Dibenzothiophene findet man häufig im Erdöl. Sie sind wahrscheinlich bei der Bildung des Erdöls entstanden, da man sie bisher in der lebenden Natur nicht nachweisen konnte und einzelne Dibenzothiophenderivate sogar carcinogene Wirkungen besitzen. Dibenzothiophene sind im Erdöl zum Teil als Grundkörper [52,56] teils auch mit aliphatischen Substituenten versehen [64,65] gefunden worden. Eine Literaturübersicht gibt Ashby und Cook [66]. Das Molekül ist sehr stabil, was Pyrolyse, Elektronenbeschuß und sogar Neutronenbeschuß betrifft. Deswegen wurde sogar die Verwendung des Dibenzothiophens als Kühlmittel in Atomkraftwerken erwogen.

Mit konventionellen Entschwefelungsmethoden ist dem Molekül nicht leicht beizukommen. Die Reaktion über Raney-Nickel [67] ergab nur 66 % an Biphenyl nach 3 Stunden Reaktionszeit. Ein weiterer Versuch Dibenzothiophen hydrierend zu entschwefeln [68] erbrachte bei 4oo °C in großer Verdünnung und hohem H_2-Überschuß am Co-Mo-Katalysator einen Umsatz von 78 %.

Die Pyrolyse [69] bei 5oo °C ergab praktisch unverändertes Dibenzothiophen.

Ein vergleichbares Bild liefert das Massenspektrometer (Abb. 22/7o eV) [47]. Selbst bei 7o eV Elektronenenergie erreichen die Fragmente kaum 15 % des Molpeaks. Die wichtigsten Abspaltungen sind S bzw. HCS aus dem Ausgangsmolekül [7o].

Dibenzothiophen ist im Plasmaziemlich beständig. Bei den ersten Versuchen zwischen 15 und 18o W Senderleistung fand sich nur leicht mit Biphenyl "verunreinigtes" Ausgangsmaterial in der Kühlfalle wieder. Da aus der Literatur eine Synthese des Dibenzothiophens [71] aus Biphenyl und H_2S bekannt ist, wurde versuchsweise Wasserstoff beigemischt. Die Änderung der Versuchsergebnisse

blieb gering. Es entstand jedoch H_2S, das durch seinen Geruch beim Öffnen der Kühlfalle auffiel.

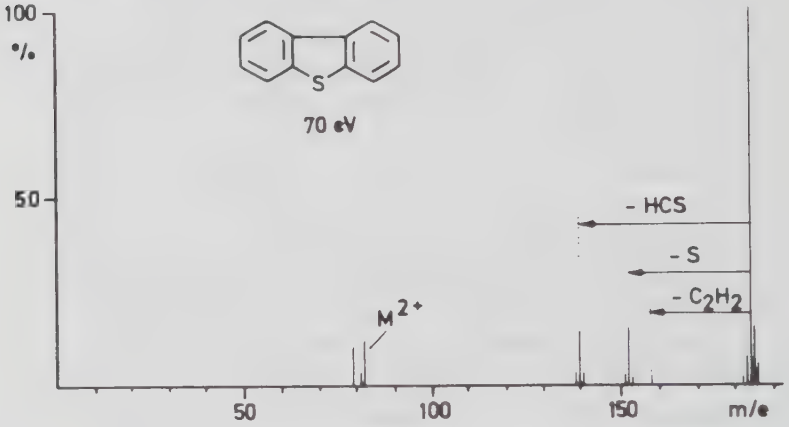


Abb. 22

Erst bei Sauerstoffzusatz und 15o W Senderleistung ergaben sich merkliche Umsätze von 23,5 %. Nicht nur der Umsatz stieg an, sondern auch der polymere Wandbelag wurde sichtbar stärker. Es entstehen auch einige neue Produkte, Biphenyl spielt dann nur noch eine untergeordnete Rolle. Benzol und Toluol kommen erst bei 15o W in merkbaren Mengen vor, auch bei Phenylacetylen, Ethylbenzol und Naphthalin ist diese Tendenz zu bemerken. Die beiden anderen schwefelfreien Produkte, Biphenyl und Biphenylen nehmen bei hoher Leistung ab. Schwefel findet man nur noch im Benzothiophen bzw. Methylbenzothiophen.

Die Produkte, bei denen Sauerstoff im Molekül gebunden wurde, sind Dibenzofuran, Benzofuran und Phenol. Benzofuran und Phenol bilden nur einen geringen Teil des Produktgemisches. Dibenzofuran erreichte einen Anteil von 28,2 %, bei 15o W sinkt er jedoch auf 21,8 %.

Die Plasmareaktion ohne Sauerstoff zeigt als einziges nachweisbares Produkt Biphenyl. Der Wasserstoff, der für die Absättigung der beiden zurückbleibenden Radikalstellen der Schwefelabspaltung notwendig ist, stammt aus dem

Dibenzothiophen

Substanz (%)/Versuch Nr.	C	D	A	G	B	E
Benzol	-	-	-	-	-	-
Toluol	-	-	-	-	-	-
Phenylacetylen	-	-	-	-	-	-
Benzofuran	-	-	-	-	-	-
Phenol	-	-	-	-	-	-
Ethylbenzol	-	-	-	-	-	-
Naphthalin	-	-	-	-	-	-
Benzothiophen	-	-	-	-	-	-
Methyl-Benzothiophen	-	-	-	-	-	-
Biphenyl	100	100	100	100	100	100
Biphenylen	-	-	-	-	-	-
Dibenzofuran	-	-	-	-	-	-
nicht identifiziert	-	-	-	-	-	-
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-	-	-	-	-
Wasserstoffzusatz (l/h)	-	-	-	-	-	-
Umsatz (GC)	0,5	0,2	1,9	0,2	1,7	1,4
Heizleistung (W)	15	25	50	60	85	180
Versuchsdauer (min)	60	30	8	20	15	8
eingesetzte Menge (g)	2,0	2,0	2,5	2,8	2,0	2,8
Ofentemperatur (°C)	110	125	130	120	120	130
Polymer (geschätzt) (%)	0	5	5	5	10	5
Korrigierter Umsatz (%)	0,6	0,2	2,3	0,2	2,1	1,7
Schwefel im Ausgang (%)	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4
Schwefel im Produkt (%)	0	0	0	0	0	0
Produktentschwefelung (%)	100	100	100	100	100	100
Entschwefelung des Destillats (%)	0,6	0,2	2,3	0,2	2,1	1,7
Ausbeute (g/kWh)	0,8	0,4	8,6	0,3	1,9	1,9
Schwefel entfernt (g/kWh)	0,1	0,06	1,5	0,06	0,3	0,3

Fortsetzung der Tabelle siehe nächste Seite.

Fortsetzung

Dibenzothiophen

Substanz (%)/Versuch Nr.	E	F	I	H
Benzol	-	-	Spur	7,9
Toluol	-	-	- -	2,4
Phenylacetylen	-	-	5,2	5,9
Benzofuran	-	-	Spur	2,4
Phenol	-	-	4,o	3,9
Ethylbenzol	-	-	3,8	8,2
Naphthalin	-	-	8,3	8,8
Benzothiophen	-	-	14,3	12,8
Methyl-Benzothiophen	-	-	2,4	5,1
Biphenyl	1oo	1oo	8,7	1,6
Biphenylen	-	-	6,8	4,o
Dibenzofuran	-	-	28,2	21,8
nicht identifiziert	-	-	18,4	15,o
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-	6	6
Wasserstoffzusatz (l/h)	4	6	-	-
Umsatz (GC)	1,3	4,6	18,2	23,5
Heizleistung (W)	5o	8o	1oo	15o
Versuchsdauer (min)	3o	2o	48	46
Eingesetzte Menge (g)	2,o	2,1	2,o	2,o
Öltemperatur (°C)	14o	155	12o	12o
Polymer (geschätzt) (%)	o	3	1o	>1o
Korrigierter Umsatz (%)	1,6	5,5	2o,6	26,3
Schwefel im Ausgang (%)	17,4	17,4	17,4	17,4
Schwefel im Produkt (%)	o	o	3,9	4,2
Produktentschwefelung (%)	1oo	1oo	8o,5	79,4
Entschwefelung des Destillats (%)	1,6	5,5	16,6	2o,9
Ausbeute (g/kWh)	1,3	5,8	5,1	4,6
Schwefel entfernt (g/kWh)	o,2	1,o	o,7	o,6

polymeren Reaktorwandbelag. Eine Elementaranalyse ergab eine Zusammensetzung von ungefähr $C_{13}H_8S$ (Ausgangsmaterial $C_{12}H_8S$).

Mit Sauerstoff erhält man Biphenyl und Dibenzofuran (Abb. 23). Beide Produkte sind ein Hinweis auf einen Reaktionsmechanismus, der über die Oxidation vom Dibenzothiophen zum Sulfon verläuft. (Siehe auch Dibenzothiophen-5,5-dioxid 3.5.1.). Für diese Annahme spricht auch der deutliche SO_2-Geruch beim Öffnen der Kühlfalle.

Die Anwesenheit von Benzothiophen kann mit der im Massenspektrum bereits beobachteten Acetylenabspaltung erklärt werden. Auch die Abtrennung von Diacetylen ist denkbar. (Siehe auch Benzothiophen 3.4.2.). Offenbar ist es genauso leicht zwei Acetylenteilchen oder den Schwefel aus dem Dibenzothiophen zu entfernen.

Benzothiophen kann nach Abspaltung des Schwefels eine Diradikalzwischenstufe bilden. Aus ihr entsteht nach der Reaktion mit einem Acetylenteilchen Naphthalin analog zur Naphthalin-Synthese aus Phenylacetylen und Acetylen im Plasma [72]. Mit Sauerstoff wird der Ringsschluß zum Benzofuran durchgeführt.

Benzol, Toluol, Phenylacetylen, Ethylbenzol und Naphthalin nehmen alle bei höherer Leistung etwas zu. Dies geht auf Kosten der beiden Entschwefelungsprodukte Biphenylen und Biphenyl, die offenbar bei hohen Leistungen nicht genügend stabil sind. Insgesamt gesehen läßt sich also Dibenzothiophen nur schwierig entschwefeln, darauf deuten auch die geringen Umsatzraten je kWh sowie die Schwefelausbeute von 1 g/kWh hin. Verbesserungen wären höchstens beim Einsatz sehr hoher Leistungen zu erwarten.

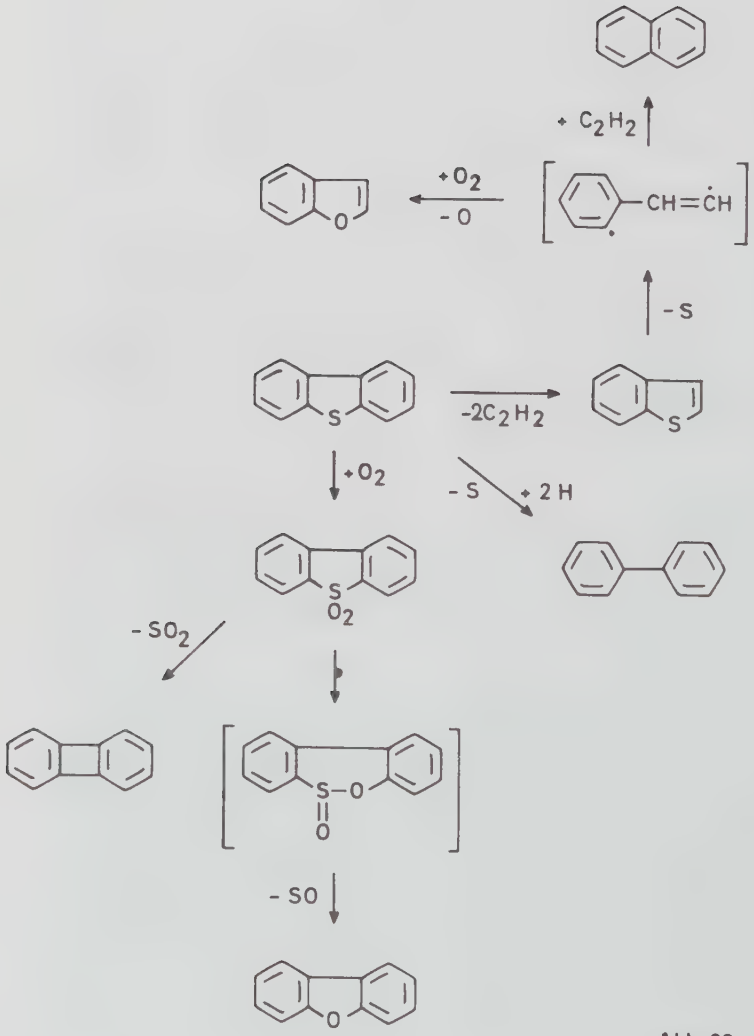


Abb. 23

3.4.4. Thianthren

Die Pyrolyse des Thianthrens ist von mehreren Autoren untersucht worden. Die Ergebnisse unterscheiden sich stark je nach den verwendeten Versuchsbedingungen. Während ohne Katalysator [73] Thianthren bei 450 bis 500 °C zu Dibenzothiophen entschwefelt wird, erhält man mit einem Al_2O_3-SiO_2-Katalysator [44] nur Benzol und Thiophenol als Produkte.

Über die Photochemie von Thianthren ist meines Wissens noch nicht berichtet worden.

Die Fragmentierung des Thianthrens im Massenspektrometer ist gut dokumentiert [74]. Auch eigene Massenspektren (Abb. 24) zeigen formal einen Mechanismus, bei dem durch zweimalige Abspaltung eines Schwefelatoms erst ein Dibenzothiophen- und dann ein Biphenylenion entsteht.

Die Eliminierung eines Schwefelatoms erscheint günstig, weil das Dibenzothiophenmolekül nahezu planar ist, während das Thianthrenmolekül entlang der S-S-Linie um 128° abgewinkelt ist [75]. Sowohl aus dem Dibenzothiophenion als auch aus dem Molekülion können sich HCS-Teilchen abtrennen. Beide Reaktionen sind durch metastabile Übergänge belegt [74]. Im 15 eV Spektrum wird die Abspaltung nur eines Schwefelsatoms besonders deutlich.

Dibenzothiophen ist bei allen Plasmaansätzen das Hauptprodukt. Man könnte diese Methode zur präparativen Darstellung von Dibenzothiophen aus Thianthren verwenden, denn der Anteil von Dibenzothiophen am Produktgemisch beträgt zwischen 82 und 98 %. Demgegenüber treten alle anderen Produkte in den Hintergrund.

Das zweithäufigste Produkt ist in die Sparte "nicht identifiziert" eingeordnet. Es hat die Masse 214 und enthält zwei Schwefelatome. Leider konnten weitere Daten nicht bestimmt werden.

Biphenylen tritt nur in den Versuchen mit 1oo W Senderleistung auf und ist beide Male nur mit 1 % Ausbeute zu finden.

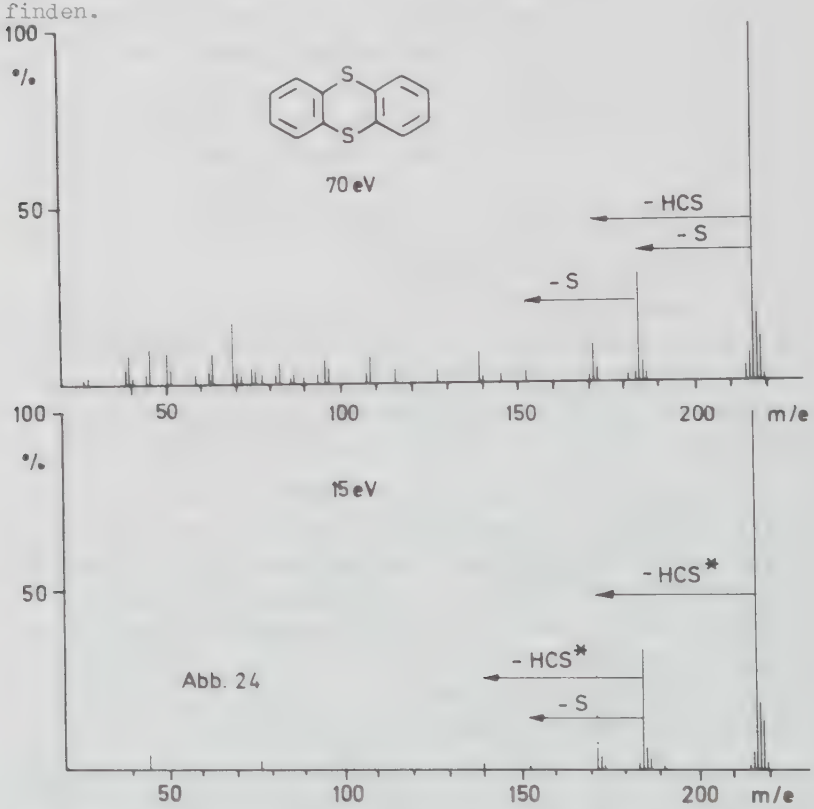


Abb. 24

Die anderen Produkte: Inden, Naphthalin und Benzothiophen konnten ohne Sauerstoffzusatz bei dem Versuch J nachgewiesen werden, allerdings nur in geringen Mengen. Setzt man Sauerstoff zu, erhält man etwas mehr von diesen Produkten, doch erreichen sie alle zusammen höchstens 18 %.

Ein neues Produkt tritt mit Sauerstoff auf, dies ist Dibenzofuran. Bei der höchsten verwendeten Leistung beträgt sein Anteil 3 %.

Der Umsatz liegt zwischen 29 und 93 % ohne Sauerstoff.

Thianthren

Substanz (%)/Versuch Nr.	I	E	F	G	J	H
Inden	-	-	-	Spur	0,5	2,7
Naphthalin	-	-	-	0,4	0,4	3,4
Benzothiophen	-	-	-	0,7	0,4	4,0
Biphenylen	-	-	1,0	Spur	1,1	0,8
Dibenzofuran	-	-	-	1,8	-	3,0
Dibenzothiophen	94,7	97,9	93,4	90,5	92,5	82,2
nicht identifiziert	5,2	2,1	5,6	6,5	5,0	3,7
Sauerstoffzusatz (l/h)	-	-	-	4	-	6
Umsatz (GC)	65	29	83	65	93	92
Senderleistung (W)	80	80	100	80	100	100
Versuchsdauer (min)	19	43	10	21	15	19
Eingesetzte Menge (g)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Ofentemperatur (^{o}C)	164	160	167	165	163	162
Polymer (geschätzt) (%)	5	3	5	5	5	-
Korrigierter Umsatz (%)	68,5	32,3	85,1	68,5	93,9	93,2
Schwefel im Ausgang (%)	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6
Schwefel im Produkt (%)	17,9	17,7	17,9	17,5	17,6	15,3
Produktentschwefelung (%)	48,2	49,1	48,2	49,7	49,2	57,3
Entschwefelung des Destillats (%)	32,9	15,9	41,0	34,0	46,2	53,4
Ausbeute (g/kWh)	54,0	11,3	102,1	48,9	75,2	58,9
Schwefel entfernt (g/kWh)	7,7	1,6	14,6	7,2	11,0	10,0

Mit Sauerstoff wird keine Änderung des Umsatzes erzielt (vergl. Versuche I-G, J-H). Da fast ausschließlich Dibenzothiophen als Produkt entsteht, liegt die prozentuale Entschwefelung des Gemisches immer bei etwa 5o %. Obwohl die Reaktion relativ leicht abläuft sind doch hohe Leistungen und lange Versuchszeiten erforderlich. Deshalb ist der Umsatz je kWh ohne Sauerstoff nur mäßig hoch und beträgt abgesehen von Versuch E zwischen 54 und 1o2 g. Mit Sauerstoff erreicht man 49 bzw. 59 g/kWh. Die Entschwefelungsraten sind mit bis zu 14,6 g/kWh trotzdem günstig.

Bei einem Vorversuch ohne Sauerstoff wurden gelbe Teilchen aus der Kühlfalle isoliert. Sie enthielten nicht wie erwartet, große Mengen Schwefel, sondern lediglich 37 % (Thianthren 29,6 %). Möglicherweise entstand ein Polymer des Thianthrens. Bei den nachfolgenden Versuchen konnten diese Substanzteilchen nicht mehr reproduziert werden.

Die Reaktion des Thianthrens im Plasma (Abb.25) ähnelt der im Massenspektrometer. Die Hauptreaktion führt zum Dibenzothiophen unter Eliminierung eines Schwefelatoms. Die Abspaltung eines weiteren Schwefelatoms kann ebenfalls im Massenspektrometer beobachtet werden. Das entsprechende Plasmaprodukt ist Biphenylen.

Fast alle weiteren Reaktionen gehen vom Dibenzothiophen aus, dies wird durch den Vergleich der Produkte des Dibenzothiophen-Plasmas und des Thianthren-Plasmas deutlich. Beidesmal enthält das Reaktionsgemisch Biphenylen, Naphthalin, Benzothiophen und mit Sauerstoff Dibenzofuran.

Benzothiophen setzt formal die Abtrennung von C_4H_2 aus dem Dibenzothiophenmolekül voraus. Erstaunlich ist, wenn man die Ausbeuten von Benzothiophen und Biphenylen vergleicht, daß es offensichtlich leichter ist, ein solches C_4H_2 Teilchen abzuspalten, als den restlichen Schwefel aus dem Dibenzothiophen-Molekül zu entfernen (siehe Dibenzothiophen 3.4.3.).

Bei Sauerstoffzusatz erhält man Dibenzofuran. Dies könnte auf einen Oxidationsmechanismus des Dibenzothiophens zum Sulfon hindeuten, bei dem, wie im Massenspektrum des Dibenzothiophen-5,5-dioxids, eine Umlagerung vorkommt, die unter SO-Abspaltung zum Dibenzofuran führt (siehe auch Diskussion bei Dibenzothiophen-5,5-dioxid 3.5.1. und Fluorenon + SO_2 3.5.3.).

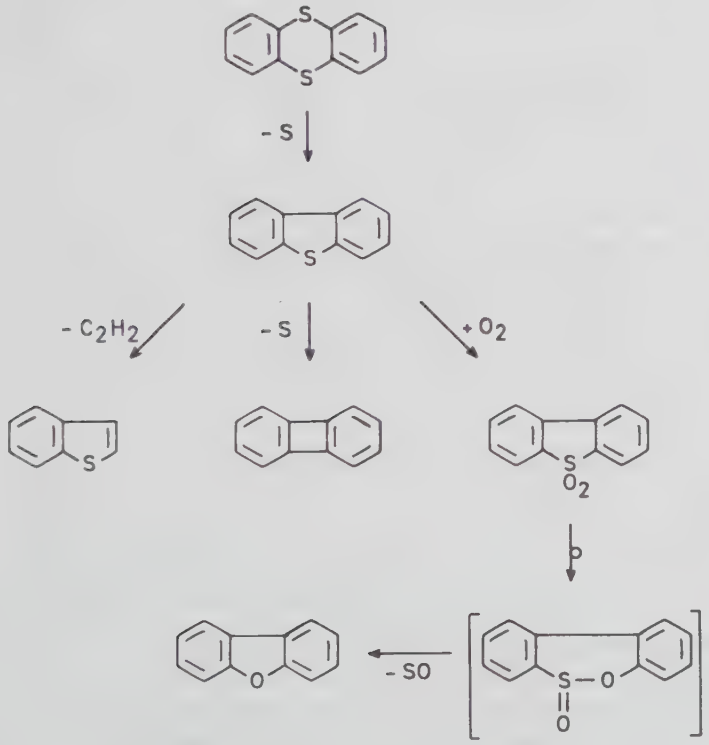


Abb. 25

4.5. Untersuchung von Sulfonen im Plasma

4.5.1. Dibenzothiophen-5,5-dioxid

Die Sulfonpyrolyse findet schon seit einiger Zeit präparative Anwendung z.B. zur Synthese von vielgli-drigen KW-Ringen [76, 77, 78].

Heldt [79] zeigt für einige Diarylsulfone, daß sie bei der Thermolyse in Diaryle übergehen.

Aus Dihydroisothionaphten-2,2-dioxid konnte bei 500 bis 800 °C Benzocyclobuten gewonnen werden [81]:

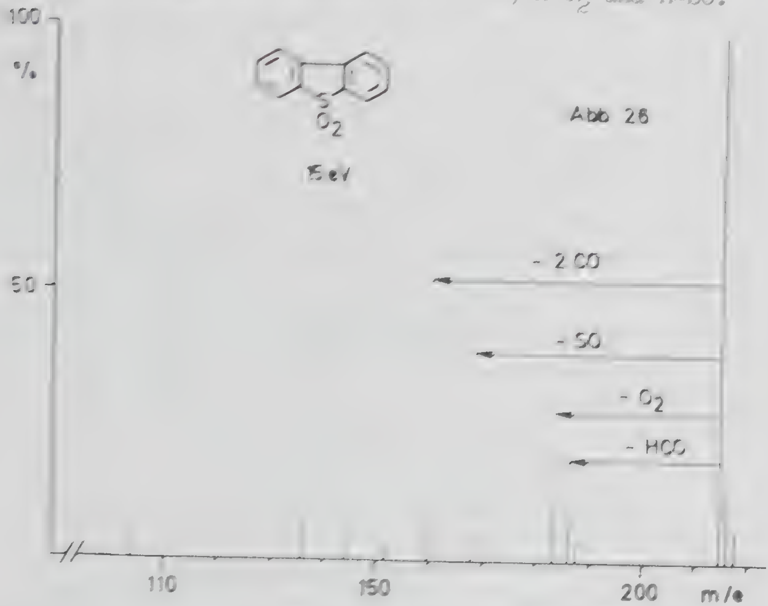
Dies erschien für die Pyrolyse von Dibenzothiophen-5,5-dioxid besonders interessant, weil Biphenylen das gewünschte Eliminierungsprodukt darstellt. Die Ergebnisse dieser Pyrolyse [82] bei 650 °C im Stickstoffstrom war anders als erwartet. Statt Biphenylen wurde nur Diphenylen und Dibenzothiophen im Verhältnis 4 : 1 gefunden.

Unter Photolysebedingungen ist Dibenzothiophen-5,5-dioxid stabil, während viele andere Sulfone unter Lichteinwirkung SO_2 abspalten [83].

Sogar bei der Bestrahlung mit γ-Strahlen in Dosen bis zu 28 Mrad ist die Verbindung kaum anzusetzen. SO_2 konnte zwar in geringen Mengen festgestellt werden. Biphenylen wurde nicht nachgewiesen [84].

Im Massenspektrometer bei 70 eV lagert sich das Molekül zum Sulfinsäureester um.

Erst aus dieser Form wird dann SO bzw. CO eliminiert. [illegible] zeigt das Massenspektrum [illegible] und [illegible] die zweifache Abspaltung von CO aus dem Molekül [illegible], [illegible] nach der Abspaltung des ersten CO-Teilchens nochmals vollzieht. Auch bei den aliphatischen und aromatisch-aliphatischen Sulfonen[21,22,23] [illegible] Umlagerung. Im Massenspektrum bei 15 eV (Abb. 26) sieht man noch deutlich die wichtigsten Fragmente: M-HCO bzw. M-2 CO, $M-O_2$ und M-SO.



Unter diesen Voraussetzungen von der Photolyse bis zum Massenspektrometer war es sehr interessant, diese Verbindung im Plasma zu untersuchen. Die Substanz verhält sich ziemlich anders als man es nach den Erfahrungen mit den vorher genannten Verfahren erwartet: Sie spaltet im Plasma SO_2 ab. Die Plasmareaktion führt zu drei Hauptprodukten: Biphenylen, Dibenzofuran und Dibenzothiophen.

Dibenzothiophen wird bei höheren Leistungen deutlich mehr erzeugt als bei niedrigen. Es ist im Versuch E bei 40 W

Leistung mit 15,5 % Anteil am Produktgemisch nachgewiesen worden.

Dibenzofuran entsteht ebenfalls bevorzugt bei höheren Sendeleistungen. Sein Prozentsatz beträgt zwischen 25,1 % bei 3 W und 58,5 % bei 4o W.

Biphenylen wird besonders gut bei den Versuchen mit kleinster Senderleistung gebildet. Bei 4o W befinden sich nur 13,9 % im Gemisch, bei 3 W sind es fast 71 %.

Naphthalin ist in allen Ansätzen vertreten, jedoch nur in unbedeutenden Mengen.

Die Substanz wurde zuerst bei Reaktortemperaturen oberhalb des Schmelzpunkts umgesetzt. Dadurch ergaben sich kurze Reaktionszeiten. Es werden bei diesen Versuch (A - F) Umsätze bis zu 64,6 % erzielt.

Erniedrigt man die Öltemperatur des Thermostaten auf 18o °C und sublimiert die Substanz durch die Reaktionszone, dann beträgt der Umsatz 67,3 %.

Die Entschwefelung des Produkts liegt immer über 9o %, abgesehen von Versuch E. Der Umsatz ist durchweg sehr gut und beträgt auch bei den langen Versuchszeiten (Versuch G, H) im besten Fall noch 183,4 g/kWh. Mit kleineren Leistungen sind Umsatzziffern bis zu 1458 g/kWh erzielt worden. Dieser Wert ist natürlich mit etwas Vorsicht zu betrachten, da die Senderleistungen in diesem Bereich nur mit etwa ± o,5 W abgelesen werden konnten. Trotzdem sind so hohe Werte in Niederdruckglimmentladungen noch nicht beobachtet worden.

Auch die Entschwefelung je kWh ist sehr gut und wird von keiner der anderen in dieser Arbeit behandelten Substanzen auch nur annähernd erreicht.

Im Produktgemisch ist Biphenylen mit einer Ausnahme (Versuch E) immer das Hauptprodukt. Es gibt meist 2 bis 3 mal mehr Biphenylen als Dibenzofuran. Daraus resultiert, daß

Dibenzothiophen-5,5-dioxid

Substanz (%)/Versuch NR.	B	C	F	A	D	E	G	H
Naphthalin	0,5	-	0,5	0,6	1,0	1,9	0,6	0,8
Biphenylen	70,8	61,4	61,7	64,3	50,3	13,9	67,3	63,2
Dibenzofuran	25,1	30,7	30,7	31,2	39,1	58,5	26,2	28,6
Dibenzothiophen	1,1	7,3	4,1	1,7	6,4	15,5	3,6	5,0
nicht identifiziert	2,5	0,6	2,9	2,1	3,1	10,1	2,2	2,4
Sauerstoffzusatz	-	-	-	-	-	-	-	-
Umsatz (GC)	39,9	29,2	30,3	60,9	11,1	47,9	63,8	60,1
Kenderleistung (W)	3	3	5	10	10	40	4	5
Versuchsdauer (min)	15	55	125	10	10	25	220	210
eingesetzte Menge (g)	2,5	2,6	4,0	2	3,0	2,5	4,0	2,6
Ofentemperatur (°C)	230	240	240	240	240	240	180	180
Polymer (geschätzt) (%)	5	5	8	5	5	15	15	10
Korrigierter Umsatz (%)	43,8	32,3	33,6	64,6	12,7	51,2	67,3	63,7
Schwefel im Ausgang (%)	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8
Schwefel im Produkt (%)	0,2	1,3	0,7	0,3	1,1	2,7	0,6	0,9
Produktentschwefelung (%)	98,9	92,6	95,8	98,3	93,5	84,1	96,4	94,9
Entschwefelung des Destillats (%)	43,3	29,9	32,2	63,5	11,8	43,1	64,8	60,5
Ausbeute (g/kWh)	1458	306	129,1	775	227	76,8	183,4	94,6
Schwefel entfernt (g/kWh)	213	42	18,3	113	31,6	9,6	26,2	13,3

Anmerkung: Die Ausbeuten der einzelnen Produkte sind korrigierte Werte (siehe Versuchsauswertung im Anhang).

bei diesen Versuchen mit niedriger Sendeleistung die SO_2 Eliminierung leichter abläuft als die Umlagerung zum Sulfinsäureester. Erst bei hoher Leistung (4oW, Versuch E) nimmt die Ausbeute an Dibenzofüran stark zu, hier überwiegt die Umlagerung. Dibenzothiophen erreicht ebenfalls bei diesem Versuch seinen größten Produktanteil. Die Sauerstoffabspaltung zum Dibenzothiophen wird wohl aufgrund der überragenden Stabilität im Plasma bei höheren Sendeleistungen eine noch bedeutendere Rolle spielen.

Das polymere Material an der Reaktorwand nimmt sowohl mit der Leistung als auch mit der Reaktionsdauer zu (bis etwa 15 %, geschätzt).

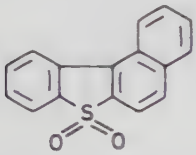
Ein typischer Plasmaansatz wurde aufgearbeitet (siehe die Substanzen 5.3.). Man erhält in 47 %-iger Ausbeute Biphenylen. Der Strukturbeweis wurde durch ^{13}C NMR-Spektroskopie erbracht. Biphenylen kann auf konventionelle Art entweder mehrstufig [88] oder nur mit geringen Ausbeuten synthetisiert werden [89,9o,91]. Das neue Plasmaverfahren ist also eine günstige Methode zur Darstellung von Biphenylen.

Biphenylen läßt sich im Plasma auch aus Fluorenon [92] oder Phtalsäureanhydrid [93] darstellen, doch ist es dann schwieriger von den anderen Plasmaprodukten zu trennen.

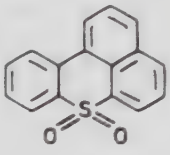
N.b.: Die in der Tabelle angegebenen Produktprozentanteile sowie die Umsatzangaben sind mittels der artspezifischen Korrekturfaktoren der einzelnen Substanzen korrigierte Werte. Sie geben somit direkt die Zusammensetzung des Gemisches in Gewichtsprozent an.

3.5.2. Benzo-[b]-thiophen-1,1-dioxid

Die Pyrolyse von Benzothiophen-1,1-dioxid ergibt bei 198 °C entweder I [94] oder II [95] in bis zu 89 %-iger Ausbeute.

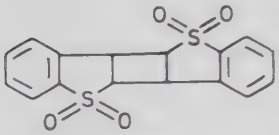


I

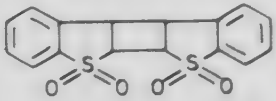


II

Im Sonnenlicht dimerisiert Benzothiophen-1,1-dioxid in benzolischer Lösung. Das Produkt enthält einen Cyclobutanring. Es kommen zwei Isomere in Frage [96,97]:



oder



Die Doppelbindung des Fünfrings reagiert ziemlich leicht, denn die Dimeren sind in 100 %-iger Ausbeute isoliert worden.

Im Massenspektrum [70,61] wird wie beim Dibenzothiophen-5,5-dioxid kein SO_2 abgespalten. Das Molekül lagert sich zum Sulfinsäureester um [61]. Im 70 eV Spektrum wird das intensivste Fragment bei der Abtrennung von HCO vom Molekülion gebildet, die Abspaltung von SO gelingt wesentlich schwerer. HCO wird erst nach der Umlagerung zum Ester eliminiert, wobei der Wasserstoff von dem zum Schwefel α-ständigen Kohlenstoffatom stammt, wie durch Deuterierung nachgewiesen wurde [70].

Das Produktgemisch enthält nur 5 bis 6 Substanzen.

Benzol und Toluol nehmen bei einer Leistung von 15 W einen Anteil von 16,6 % bzw. 1o,9 % ein. Sowohl bei größerer als auch bei kleinerer Leistung werden die Ausbeuten schlechter. Phenylacetylen zeigt ein dazu umgekehrtes Verhalten. Während bei 15 W lediglich 38,3 % erzeugt werden, sind es sowohl bei 5 und bei 45 W knapp über 52 %.

Dagegen ist Naphthalin ausgesprochen leistungsabhängig. Sein prozentualer Anteil geht von 21 % bei 5 W auf genau die Hälfte bei 45 W zurück.

Bei allen Versuchen wird eine Spur Benzofuran (unter 1%) zweifelsfrei nachgewiesen.

Schon bei niedrigen Leistungen läßt sich Benzothiophen-',',-dioxid gut entschwefeln, bei 15 W sind 35 % Umsatz erreichbar. Die prozentuale Entschwefelung des Produkts ist hoch und liegt zwischen 8?,5 und 9o,9 %. Die Umsatzzahlen je KWh sind schon bei kleinen Leistungen beachtlich und die Entschwefelung ist im Vergleich mit Benzothiophen etwa 3 mal so hoch.

Die Plasmaprodukte entstehen alle bei der Fragmentierung des Fünfrings (Abb. 2?). Die Hauptreaktion ist die Abspaltung von SO_2 aus dem Molekül, sie führt zu einem Diradikal. Diese Zwischenstufe ist der Ausgangspunkt für weitere Reaktionen. Mit Acetylen kann sich Naphthalin bilden, wandert das H-Atom vom α-C Atom zum Ring, erhält man Phenylacetylen.

Bei der Abspaltung von C_2H aus Phenylacetylen werden Phenylradikale erzeugt, die sich durch Wasserstoff-Abstraktion zum Benzol stabilisieren. Benzothiophen ist das einzige noch schwefelhaltige Produkt im Gemisch. Es bildet sich bei der Abtrennung von Sauerstoff aus dem Molekül.

Benzofuran, das nur in kleinen Mengen nachgewiesen werden konnte, ist möglicherweise über einen Mechanismus ähnlich dem im Massenspektrometer entstanden. Aber auch die Bildung aus Sauerstoff und der Diradikal-Zwischenstufe wäre denkbar. Parallelen zur Reaktion des Dibenzo-

Benzothiophen-[illegible]

Versuch Nr.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Benzol	9,5	[illegible]	14,0
Toluol	[illegible],3	10,[illegible]	8,9
[illegible]	5[illegible],3	5[illegible],5	52,5
[illegible]	21,0	[illegible]0,8	10,5
Benzothiophen	8,9	13,[illegible]	14,0
[illegible]	Spur	Spur	Spur
Wasserstoff ([illegible])	-	-	-
Umsatz (%)	11	31	38,1
[illegible] (%)	5	15	45
Versuchsdauer (min)	35	30	18
Eingesetzte Menge (g)	2,0	2,0	2,0
Temperatur ($^{\circ}C$)	160	138	150
Polymer (geschätzt) (%)	2	2	2
Korrigierter Umsatz (%)	13,0	35,0	42,4
Schwefel im Ausgang (%)	19,5	19,5	19,5
Schwefel im Produkt (%)	2,1	3,2	3,3
Produktentschwefelung (%)	90,[illegible]	86,3	85,5
Entschwefelung des Destillats (%)	11,[illegible]	30,2	36,3
Ausbeute (%)	89,4	93,4	62,9
Schwefel entfernt (g/kg)	15,6	15,5	10,4

thiophen-5,5-dioxids gibt es zwei: Die Bildung von Benzofuran, allerdings nur wenig, sowie die Abspaltung von Sauerstoff zum Benzothiophen.

Da weder ein Dimeres nachgewiesen werden konnte, noch eine starke Polymerisation beobachtet wurde, unterscheiden sich die Ergebnisse der Plasmareaktion wesentlich von denen der Pyrolyse und der Photolyse. Auch das Massenspektrum gibt keine Hinweise auf die Hauptprodukte.

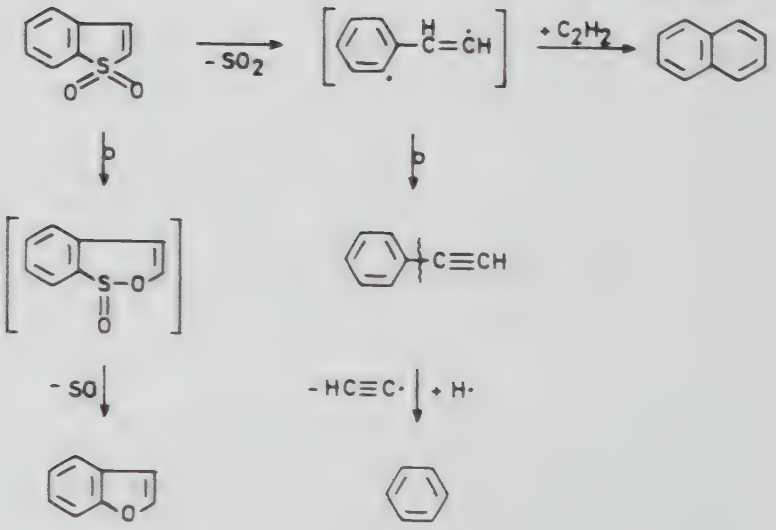


Abb. 27

3.5.3. Fluorenon + SO_2

Fluorenon reagiert leicht im Plasma unter Verlust von CO zu Biphenyler [98]. Dabei wird ein $C_{12}H_8$ Teilchen als Zwischenschritt formuliert [93]. Dieses müßte auch bei der Eliminierung von SO_2 aus Dibenzothiophen-5,5-dioxid entstehen. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit zu prüfen, ob SO_2 mit der Vorstufe des Biphenylens eine Rückreaktion ausführt.

Für diesen Versuch wurde dem Fluorenonplasma SO_2 beigemischt. Bei niedriger Sendeleistung setzte sich Fluorenon zu 13,4 % um. Trotz intensiver Suche nach Dibenzothiophen-5,5-dioxid ließ es sich im Gemisch nicht nachweisen. Dafür enthielt das Produktgemisch ein Abbauprodukt dieses Moleküls, Dibenzofuran, in einer Ausbeute von 3,6 %.

Dibenzofuran muß nicht unbedingt aus dem Sulfon entstanden sein. Es ist auch möglich, daß nur der im Plasma unbeständige Sulfinsäureester entsteht, der dann unter SO-Abspaltung weiterreagiert.

Der Nachweis von Dibenzofuran zeigt, daß im Plasma des Dibenzothiophen-5,5-dioxids ein gewisser Teil des eliminierten SO_2 wieder zum Sulfon bzw. Sulfinsäureester rekombinieren kann.

Naphthalin	7,6 %
Biphenyl	3,9 %
Biphenylen	83,9 %
Dibenzofuran	3,6 %
nicht identifiziert	3,8 %
SO_2-Zusatz (l/h)	4
Umsatz (GC)	13,4 %
Senderleistung (W)	3o
Versuchsdauer (min)	2o
Eingesetzte Menge (g)	3
Öltemperatur (°C)	98
Polymer (geschätzt) (%)	5

4. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, organische Schwefelverbindungen verschiedener Struktur im Plasma zu entschwefeln. Es sollte untersucht werden, inwiefern diese Substanzen selektiv oder unselektiv entschwefelt werden können. Dafür wurden aus der Reihe der Mercaptane, Thioether, Disulfide und Sulfone einige Verbindungen im Plasma einer Hochfrequenzglimmentladung umgesetzt.

Die drei eingesetzten Mercaptane ließen sich leicht entschwefeln. Unter Abspaltung von H_2S erhält man vorwiegend die entsprechenden Alkene als Produkt. Die Umsatzziffern liegen bei etwa 5o %. Setzt man Sauerstoff während der Reaktion zu, lassen sich Umsätze bis zu 93 % erreichen und die Ausbeuten betragen bis zu 196 g/kWh. Die prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wird durch den Einsatz von Sauerstoff nicht verändert.

Versuchsweise zugesetzter Wasserstoff transferiert aufgrund seiner hohen Beweglichkeit Energie aus dem Plasma zur Wand und senkt damit den Umsatz.

Fügt man während der Reaktion NO zu, erhält man zwar nahezu quantitativen Umsatz, es wird jedoch hauptsächlich das Disulfid gebildet. Wahrscheinlich kann NO leicht ein H-Atom von einem Ausgangsmolekül abstrahieren.

Thiophenol weist gegenüber den anderen Mercaptanen ein unterschiedliches Verhalten auf. Es läßt sich leicht und mit hohen Ausbeuten umsetzen, und ergibt vorwiegend Benzol und Diphenyldisulfid in etwa gleichen Mengen. Dieses andere Reaktionsverhalten ergibt sich aus folgender Überlegung: Jedes entstehende Phenylradikal kann leicht ein H-Atom von einem Ausgangsmolekül abstrahieren und Benzol bilden. Zurück bleibt ein stabiles Thiophenylradikal, das dimerisiert.

Die beiden untersuchten aliphatischen Thioether zeigen eine ähnliche Produktzusammensetzung wie die entsprechen-

den Mercaptane. Mit Sauerstoff konnte eine nahezu quantitative Entschwefelung erreicht werden. Als Mechanismus wird die Reaktion vorgeschlagen:

Thioether ⟶ Alken + Mercaptan

Das anfallende Mercaptan reagiert unter H_2S Verlust zum Alken.

Aliphatisch-aromatische Thioether lassen sich ebenfalls leicht entschwefeln, aus Thioanisol entsteht Benzol, Toluol und Thiophenol, aus Cyclohexylphenylthioether Benzol, Hexen (-an) und Thiophenol. Es lassen sich bei diesen Umsetzungen Ausbeuten von 14o g/kWh erreichen.

Diphenylthioether gibt ein Spektrum von Produkten, wobei etwa 5o % schwefelfrei sind (Benzol, Biphenyl),in den anderen 5o % ist vor allem Diphenyldisulfid enthalten. Dies führt dazu, daß ohne Sauerstoffzusatz kein Schwefel entfernt wird. Mit Sauerstoff entsteht Phenol und wesentlich weniger Disulfid, so daß eine Entschwefelung von 13 g S/kWh möglich ist.

Disulfide spalten im Plasma S_2 ab. Diheptyldisulfid ergibt mit Sauerstoff bis zu 63 % Hepten und Heptan, es lassen sich 19 g S je kWh entfernen.

Diphenyldisulfid setzt sich mit Sauerstoff zu Benzol, Phenol und kleinen Mengen anderer schwefelfreier Produkte um. Die Umsatzziffern erreichen 91 %. Die energiebezogene Entschwefelung beträgt 24 g S/kWh.

Dibenzyldisulfid reagiert unter S_2-Abspaltung in 65 %-iger Ausbeute zu Diphenylethan.

Als Modelle cyclischer Schwefelverbindungen wurden Thiophen, Benzo[b]thiophen, Dibenzothiophen und Thianthren untersucht.

Thiophen reagiert auch ohne Sauerstoff leicht und unter Verlust des Schwefels zu Acetylen. Mit Sauerstoff erreicht man 33 g Schwefelabspaltung je kWh.

Benzothiophen [illegible] Phenylacetylen, Phenol und Benzol bei Umsätzen von 37 %. Allerdings bleiben die [illegible] ziemlich niedrig. Dibenzothiophen zeigt sehr geringe Umsätze und erfordert Leistungen von 15o W für die Reaktion. Als schwefelfreie Produkte treten bei Versuchen mit Dibenzothiophen Dibenzofuran, Biphenyl und Biphenylen auf.

Aus Thianthren spaltet sich im Plasma leicht ein Schwefelatom ab, und es bildet sich das im Plasma stabile Dibenzothiophen. Dibenzothiophen erhält man in beinahe quantitativer [illegible].

Da die Reaktionen der Schwefel-Heterocyclen mit Sauerstoff wahrscheinlich über die Oxidation des Schwefels zum Sulfon verlaufen, wurden zusätzlich die entsprechenden Sulfone untersucht. Benzothiophen-1,1-dioxid läßt sich gut im Plasma mit Phenylacetylen und Naphthalin umsetzen, wobei die Ausbeute [illegible] betrugen.

Dibenzothiophen-5,5-dioxid reagiert im Plasma unter SO_2- bzw. SO-Abspaltung zu Biphenylen und Dibenzofuran. Die Ausbeute an Biphenylen ist mit ungefähr 7o % so günstig, daß dieses Verfahren zur präparativen Darstellung von Biphenylen geeignet ist.

Da sich Sulfone gut entschwefeln lassen, wird für Substanzen die nur schwer reagieren, z.B. benzokondensierte Thiophene, eine vorherige Umwandlung in ein Sulfon empfohlen.

Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, ist es mit plasmachemischen Methoden leicht möglich, Mercaptane, Thioether, Disulfide und Sulfone zu entschwefeln.

Die Selektivität ist bei der Umsetzung von Sulfonen ziemlich [illegible].

Die meisten anderen untersuchten Substanzen weisen zwar

eine hohe Entschwefelungsrate auf, enthalten jedoch im Produktgemisch noch kleinere schwefelfreie Moleküle wie Gase. Dies könnte für Entschwefelungen interessant sein, bei denen die Selektivität keine so große Rolle spielt, z.B. für die Entschwefelung von Erdölfraktionen.

Der Energieaufwand von ungefähr 1 kWh je kg umgesetzten Material ist durchaus vergleichbar mit anderen bereits industriell genutzten Plasmaprozessen.

5. Experimenteller Teil

5.1. Die Apparatur

Für die Umsetzungen wird als Reaktionsgefäß eine Destillationsapparatur verwendet (Abb. 28). Die Substanz wird von oben nach unten durch ein vertikales Rohr mit einem Innendurchmesser von 2 cm destilliert. Um dieses Rohr ist eine Spule gewickelt, die die Energie für das Plasma einkoppelt. Die Produkte werden anschließend bei -196 ^{o} ausgefroren. Das notwendige Vakuum von ca. o,5 bis 1 Torr erzeugt eine Leybold Pumpe (Typ D 12 A). Die Destillationsblase und das vertikale Rohr sind doppelwandig und können mit einem Ölthermostaten auf konstanter Temperatur gehalten werden. Zwischen ihnen befindet sich ein aus Teflon gefertigter Stopfen, dessen Bohrung durch Verdrehen des Stopfens als Ventil benutzt werden kann.

Um von außen Gas einzuleiten, wurde der Stopfen in Längsrichtung ganz durchbohrt. Für die ersten Gaseinleitungsversuche wurde durch dieses Loch mit einer Injektionsnadel Gas beigemischt. Das Gas und die Substanz mischten sich also im Stopfen. Dies hatte einen Nachteil: Entweder war der Druck der Substanz zu hoch, dann verlöscht das Plasma, oder der Gasdruck war zu hoch, dann verdampft kaum noch Substanz und im Plasma brennt nur noch das zugesetzte Gas. Daraufhin wurde ein 2mm dickes Rohr durch den Stopfen geführt, das in der Destillationsblase endet. Auf diese Weise vermischt sich der Substanzdampf leicht mit dem zugesetzten Gas und ein stabiler Brennzustand des Plasmas wird erreicht. Die Gasmenge wurde über ein Nadelventil und ein Rotameter (Fa. Lauda / Einsatz 0-22 l/h) eingestellt.

Die Hochfrequenz (27 MHz) wird in einem Generator erzeugt, der von G. Kruppa [18] entwickelt wurde und in seiner Dissertation ausführlich beschrieben ist. Die Sendeenergie gelangt über ein HF-Durchgangswattmeter (Bird Thruline Typ 4342) auf ein Anpassungsglied, das die Ausgangsimpe-

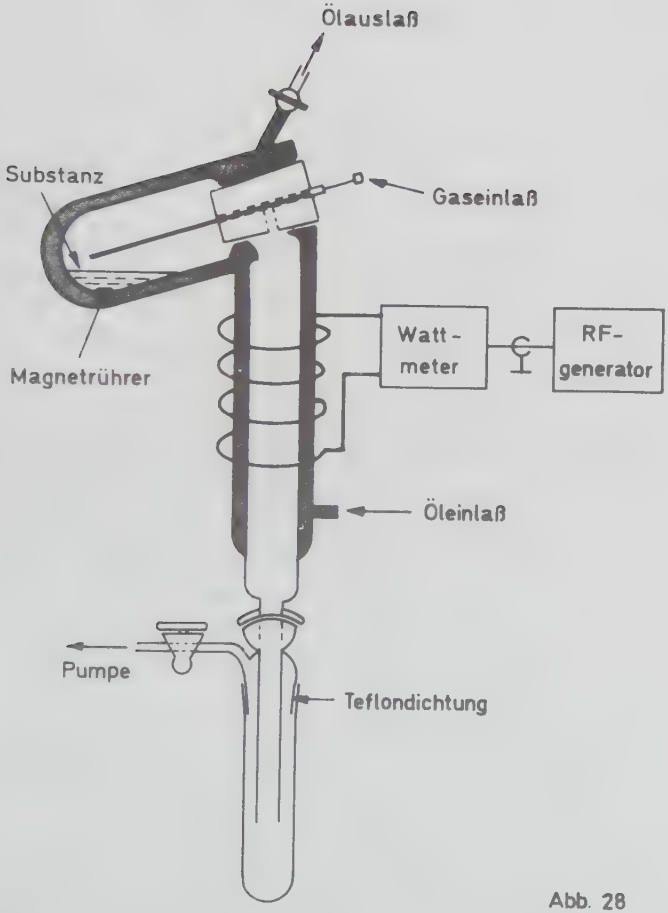

Ölauslaß
Substanz
Gaseinlaß
Watt-
meter
RF-
generator
Magnetrührer
Öleinlaß
Pumpe
Teflondichtung

Abb. 28

danz des Senders (5o Ohm) auf die Plasmaimpedanz (15 KOhm) hochtransformiert. Es läßt sich in jedem Fall eine rücklaufende Leistung von 0 W erzielen, so daß die Senderleistung als vorlaufende Leistung direkt abgelesen werden kann.

5.2. Auswertung der Versuche

5.2.1. Gaschromatographie

Die Analyse der Produkte beginnt sofort nach dem Auftauen der Kühlfalle. Falls das Produkt nicht völlig von der Wand des Reaktors abläuft, wird noch mit wenig (3 ml) Lösungsmittel (Aceton, Chloroform) nachgespült. Die gaschromatographischen Analysen (Hewlett-Packard 575o mit FID) erfolgten mit selbstgefertigten, gepackten Trennsäulen, die dem Analysenproblem angepaßt waren (OV 17: o,3 - 7 m, SE 3o: 1,5 - 2,5 m, Apiezon L o,3 - 3,2 m, Porapak QS 1,5 m, Al_2O_3 neutral 1,5 m).

Die gasförmigen Produkte wurden nur bei Reaktionen erfaßt, die besonders hohe Gasanteile im Gemisch besitzen, wie z.B. Thiophen. Dazu verbindet man ein kleines evakuiertes Gasprobengefäß mit Hahn und Septum mit der Plasmaapparatur, bevor die Kühlfalle aufgetaut wird, und erhält beim Auftauen die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ausfrierbaren Gase. Wasserstoff und Methan entziehen sich damit der Analyse. Die Gasanalysen (Porapak QS, Al_2O_3) sind deshalb nicht quantitativ.

Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte nach der Flächenmethode, dafür stand ein Integrator Hewlett-Packard 3385 A zur Verfügung, der auch die Retentionszeiten (incl. Totzeit) und die Chromatogramme aufzeichnete.

Bis auf einen Fall (Dibenzothiophen-5,5-dioxid) sind für alle Ausbeuteberechnungen keine Korrekturfaktoren benützt worden, da dies aufgrund fehlender Literaturangaben bzw. authentischer Substanzen kaum möglich gewesen wäre.

5.2.2. Analysen mit einem GC-MS System

Die qualitativen Analysen wurden mit einer GC-MS Kombination Varian MAT 111 durchgeführt. Damit konnten die einzelnen Produkte über ihre Massenspektren identifiziert werden. Die Gaschromatographie erfolgte auf Säulen mit gleicher stationärer Phase wie bei 5.2.1.. Als Detektor diente ein EID, der auch die quantitative Erfassung von Substanzen wie z.B. CS_2 ermöglicht, die im FID kein Signal erzeugen. Die Massenspektren wurden sowohl über den Vergleich mit authentischem Material als auch über den Vergleich mit Literaturspektren identifiziert [54]. Ein großer Teil der Spektren wurde selbst interpretiert.

5.2.3. Die rechnerische Auswertung

Die Daten aller Gaschromatogramme durchliefen ein Taschenrechnerprogramm (PIT 4), das aus den Flächen der Produkte und der Fläche des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials in der Reaktionsmischung folgendes berechnete:

1. Die Summe der Produktflächen wird gleich 100 % gesetzt. Daraus ermittelt das Programm den prozentualen Anteil der einzelnen Produkte an der Gesamtmenge.
2. Aus der Gleichung

$$\text{Umsatz } [\%] = \frac{\Sigma \text{ der Produktflächen}}{\Sigma \text{ aller Flächen}} \times 100$$

kann der Umsatz in Prozent ermittelt werden. Auf eine Beschreibung des Programms PIT 4 wird verzichtet.

Das Entschwefelungs-Programm PIT 6

Alle Versuche wurden mit dem Programm PIT 6 ausgewertet. Auf einem programmierbaren Taschenrechner TI-59 mit Drukker läßt sich aus den eingegebenen Versuchsdaten folgendes berechnen:

1. der korrigierte Umsatz (KORU)
2. der Schwefelgehalt der Produkte (% SIP)
3. die Entschwefelung der Produkte (% EPR)
4. der Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials (% SIA)
5. die Entschwefelung des Destillats (% EDE)
6. die Ausbeute je kWh (G/KH)
7. die entfernte Schwefelmenge je kWh (GS/K)

Das Programm nutzt mit 478 Schritten und 6o Speicherplätzen die Kapazität des Rechners voll aus. In der Beschreibung werden die Nummern der einzelnen Rechenschritte in Klammern angegeben.

PIT 6 bezieht auch die entfernte Schwefelmenge in die Berechnung des Umsatzes mit ein. Lediglich im GC nicht erfasste Substanzen (Gase, Polymere) sind deshalb bei diesen Ergebnissen vernachlässigt.

Das Programm beginnt mit dem Ausdruck des Titels (Programmschritt 0 - 26). Danach müssen die Daten der Verbindungen im Produktgemisch eingegeben werden, die ein Schwefelatom im Molekül enthalten. Benötigt wird zuerst das Molekulargewicht und dann die Prozentzahl. Beide Werte werden ausgedruckt und in verschiedenen Speichern abgelegt. In die Speicher 0 - 14 kommen die Molekulargewichte, in die Speicher 15 - 3o die zugehörigen Prozentzahlen (27 - 46). Dieses Verfahren erleichtert nachher die Abarbeitung der Daten.

Anschließend verfährt man analog mit den Daten der Verbindungen mit zwei Schwefelatomen. Im Datenspeicherregister 31 - 35 findet man die Molekulargewichte, in den Registern 36 - 4o die dazu gehörigen Prozentwerte (47 - 71). Auch diese Daten werden ausgedruckt. Die Register 41 - 46 belegt man mit den übrigen noch für die Berechnung notwendigen Daten. Nacheinander gibt man ein:
Senderleistung in Watt (Register 41)
Versuchsdauer in Minuten (Register 42)

Molekulargewicht der Ausgangsverbindung (Register 43)
Eingesetzte Substanzmenge in Gramm (Register 44)
Umsatz berechnet aus den GC Daten (Register 45)
Anzahl der Schwefelatome im Ausgangsmolekül (Register 46)

Nach jeder Eingabe werden diese Daten ausgedruckt (72 - 1o5). Mit dem Schritt 1o6 beginnt die Datenverarbeitung. Man multipliziert die Anzahl der Schwefelatome im Ausgangsmolekül mit 32 und legt diese Zahl im Register 5o ab. Dieser Wert wird später für die Berechnung des Schwefels im Ausgangsmaterial benötigt (1o6 - 111).

Im nächsten Abschnitt errechnet man aus dem Prozentanteil des Produkts sowie dem Molekulargewicht dieser Verbindung ein Zwischenergebnis, das den prozentualen Schwefelanteil des einzelnen Produkts vom Gesamtprodukt angibt (1) (117 - 152).

$$\frac{\text{Prozentanteil}}{\text{Molgewicht}} \times 32 = \% \text{ vom Gesamtprodukt} \quad (1)$$

Das Resultat der verschiedenen schwefelhaltigen Produkte summiert man im Speicher 52 auf. Dasselbe Verfahren wird mit den Produkten durchgeführt, die zwei Schwefelatome enthalten. Entsprechend multipliziert man mit 64 statt mit 32. Auch diese Ergebnisse addiert man zu der im Speicher 52 vorhandenen Summe (153 - 194).

Nun versucht man mit einem Trick die unbekannte Menge Schwefel, die entfernt wurde, zu errechnen. Man setzt die Produktmenge gleich 1oo Einheiten. Dann ist die Summe der in Gleichung (1) errechneten Werte direkt die Schwefelmenge in diesen 1oo Produkteinheiten. Zieht man die Schwefelmenge von den 1oo Einheiten ab, erhält man die Menge an Kohlenwasserstoffen im Produkt. Man stellt nun eine Verhältnisgleichung (2) auf und berechnet aus dem Kohlenwasserstoffgehalt des Ausgangsmoleküls und der Kohlenwasserstoffmenge des Produkts die Gesamtmenge an eingesetztem Material (m_p), die zu der Produktmenge $m = 1oo$

und Schwefel umgesetzt wurde.

$$\frac{\text{Molgewicht (Ausgang)}}{\text{KW (Ausgang)}} = \frac{m_p}{\text{KW (Produkte)}} \quad (2)$$

Aus der Gleichung für den Umsatz:

$$\text{Umsatz (GC)} = \frac{\text{Produkt (=1oo) x 1oo}}{\text{Produkt (= 1oo) + Rest Ausg.mat. (=}m_A\text{)}} \quad (3)$$

läßt sich die Menge an nicht umgesetztem Ausgangsmaterial (m_A) mit Hilfe des im GC ermittelten Umsatzes und den 1oo Produkteinheiten errechnen (22o - 234).

Nimmt man die Ergebnisse von (2) und (3), kann der korrigierte Umsatz nach der Formel (4) ermittelt werden (235 - 261).

$$\text{korr. Umsatz} = \frac{m_p}{m_p + m_A} \times 1oo \quad (4)$$

Mit diesem Wert ergibt sich die tatsächliche Produktmenge (incl. Schwefel) nach (5) (262 - 273).

$$\text{Produkte + entf. S} = \frac{\text{Korr. Umsatz x Einwaage}}{1oo} \quad (5)$$

Die Menge an nicht umgesetztem Ausgangsmaterial wird nach (6) bestimmt (274 - 291).

$$\text{Rest Ausg.} = \text{Einwaage} - (\text{Produkte} + \text{Schwefel}) \quad (6)$$

Die Verhältnisgleichung:

$$\frac{\text{Prod. ohne entf. S}}{1oo} = \frac{\text{Rest Ausg. (bez. auf Einwaage)}}{\text{Rest Ausg. (aus Gleichung 3)}} \quad (7)$$

wird nach der Produktmenge aufgelöst und ergibt die tatsächliche Produktmenge ohne Schwefel (291 - 3o1). Der Schwefelgehalt dieser tatsächlichen Produktmenge errechnet sich aus:

$$\frac{\text{Prod. o. S}}{1oo} = \frac{\text{Schwefel im Prod. (tatsächlich)}}{\text{Schwefel im Prod. (bez. auf } m_p\text{=1oo)}} \quad (8)$$

Den prozentualen Schwefelgehalt des Produkts bestimmt man nach (9) (3o2 - 321).

$$\% \text{ SIP} = \frac{\text{Schwefel im Produkt x 1oo}}{\text{Prod.menge (ohne Schwefel)}} \quad (9)$$

Die Differenz der Produktmenge mit und ohne Schwefel ergibt die entfernte Schwefelmenge (322 - 329). Die Summe von entferntem und im Produkt befindlichen Schwefel wird ins Verhältnis zur entfernten Schwefelmenge gesetzt und ergibt die prozentuale Entschwefelung des Produkts (329 - 357).

$$\% \text{ EPR} = \frac{\text{entf. Menge Schwefel aus (5) - (7) x 1oo}}{\text{Gesamtschwefelmenge im Prod. aus (8)}} \quad (1o)$$

Der prozentuale Schwefelanteil im Ausgangsmaterial wird anschließend errechnet (358 - 379):

$$\% \text{ SIA} = \frac{\text{(Anzahl der S-Atome im Ausg. x 32) x 1oo}}{\text{Molgewicht Ausgang}} \quad (11)$$

Das Programm ermittelt die Entschwefelung des Destillats (38o - 419):

$$\% \text{ EDE} = \frac{\text{entf. Menge Schwefel aus (5) - (7) x 1oo}}{\text{Gesamtmenge in der Einwaage}} \quad (12)$$

Für die Berechnung des Umsatzes je kWh wird zunächst die verbrauchte Leistung benötigt (419 - 445):

$$\text{verbrauchte kWh} = \frac{\text{Leistung W x o,oo1 x Zeit min.}}{\text{6o}} \quad (13)$$

Die Produktmenge einschließlich abgespaltenem Schwefel dividiert man durch die so erhaltene Leistung (445 - 453). Genauso ergibt sich die Entschwefelung je kWh aus der entfernten Schwefelmenge (454 - 471).

Listing des Programms PIT 6

000	76	LBL	053	59	59	106	65	×
001	11	A	054	76	LBL	107	03	3
002	98	ADV	055	18	C'	108	02	2
003	03	3	056	91	R/S	109	95	=
004	03	3	057	99	PRT	110	42	STO
005	02	2	058	72	ST*	111	50	50
006	04	4	059	59	59	112	98	ADV
007	03	3	060	05	5	113	01	1
008	07	7	061	44	SUM	114	05	5
009	00	0	062	59	59	115	42	STO
010	07	7	063	91	R/S	116	59	59
011	00	0	064	99	PRT	117	76	LBL
012	00	0	065	72	ST*	118	14	D
013	69	OP	066	59	59	119	00	0
014	01	01	067	04	4	120	32	X:T
015	69	OP	068	22	INV	121	73	RC*
016	02	02	069	44	SUM	122	59	59
017	69	OP	070	59	59	123	67	EQ
018	03	03	071	18	C'	124	15	E
019	69	OP	072	76	LBL	125	42	STO
020	04	04	073	13	C	126	58	58
021	69	OP	074	98	ADV	127	01	1
022	05	05	075	91	R/S	128	05	5
023	69	OP	076	99	PRT	129	22	INV
024	00	00	077	42	STO	130	44	SUM
025	25	CLR	078	41	41	131	59	59
026	98	ADV	079	91	R/S	132	43	RCL
027	76	LBL	080	99	PRT	133	58	58
028	19	D'	081	42	STO	134	55	÷
029	91	R/S	082	42	42	135	73	RC*
030	99	PRT	083	91	R/S	136	59	59
031	72	ST*	084	99	PRT	137	65	×
032	59	59	085	42	STO	138	03	3
033	01	1	086	43	43	139	02	2
034	05	5	087	91	R/S	140	95	=
035	44	SUM	088	99	PRT	141	44	SUM
036	59	59	089	42	STO	142	52	52
037	91	R/S	090	44	44	143	03	3
038	99	PRT	091	91	R/S	144	01	1
039	72	ST*	092	99	PRT	145	32	X:T
040	59	59	093	42	STO	146	01	1
041	01	1	094	45	45	147	06	6
042	04	4	095	03	3	148	44	SUM
043	22	INV	096	06	6	149	59	59
044	44	SUM	097	02	2	150	67	EQ
045	59	59	098	04	4	151	15	E
046	19	D'	099	01	1	152	14	D
047	76	LBL	100	03	3	153	76	LBL
048	12	B	101	69	OP	154	15	E
049	98	ADV	102	04	04	155	03	3
050	03	3	103	91	R/S	156	06	6
051	01	1	104	69	OP	157	42	STO
052	42	STO	105	06	06	158	59	59

159	76	LBL
160	16	A'
161	00	0
162	32	X:T
163	73	RC-
164	59	59
165	67	EQ
166	17	B'
167	73	RC-
168	59	59
169	42	STO
170	59	59
171	05	5
172	22	INV
173	44	SUM
174	59	59
175	43	RCL
176	59	59
177	55	÷
178	73	RC-
179	59	59
180	65	×
181	06	6
182	04	4
183	95	=
184	44	SUM
185	52	52
186	04	4
187	01	1
188	32	X:T
189	06	6
190	44	SUM
191	59	59
192	67	EQ
193	17	B'
194	16	A'
195	76	LBL
196	17	B'
197	01	1
198	00	0
199	00	0
200	75	-
201	43	RCL
202	52	52
203	95	=
204	42	STO
205	49	49
206	65	×
207	43	RCL
208	43	43
209	55	÷
210	53	(
211	43	RCL
212	43	43
213	75	-
214	43	RCL
215	50	50
216	54	)
217	95	=
218	42	STO
219	56	56
220	01	1
221	52	EE
222	04	4
223	22	INV
224	52	EE
225	55	÷
226	43	RCL
227	45	45
228	75	-
229	01	1
230	00	0
231	00	0
232	95	=
233	42	STO
234	54	54
235	02	2
236	06	6
237	03	3
238	02	2
239	03	3
240	05	5
241	04	4
242	01	1
243	69	OP
244	04	04
245	43	RCL
246	56	56
247	65	×
248	01	1
249	00	0
250	00	0
251	55	÷
252	53	(
253	43	RCL
254	56	56
255	85	+
256	43	RCL
257	54	54
258	54	)
259	95	=
260	69	OP
261	06	06
262	42	STO
263	45	45
264	55	÷
265	01	1
266	00	0
267	00	0
268	65	×
269	43	RCL
270	44	44
271	95	=
272	42	STO
273	53	53
274	06	6
275	01	1
276	03	3
277	06	6
278	02	2
279	04	4
280	03	3
281	03	3
282	69	OP
283	04	04
284	43	RCL
285	44	44
286	75	-
287	43	RCL
288	53	53
289	95	=
290	42	STO
291	48	48
292	65	×
293	01	1
294	00	0
295	00	0
296	55	÷
297	43	RCL
298	54	54
299	95	=
300	42	STO
301	46	46
302	65	×
303	43	RCL
304	52	52
305	55	÷
306	01	1
307	00	0
308	00	0
309	95	=
310	42	STO
311	52	52
312	65	×
313	01	1
314	00	0
315	00	0
316	55	÷
317	43	RCL

```
318  46  46
319  95  =
320  69  □P
321  06  06
322  43  RCL
323  53  53
324  75  -
325  43  RCL
326  46  46
327  95  =
328  42  STO
329  55  55
330  85  +
331  43  RCL
332  52  52
333  95  =
334  42  STO
335  47  47
336  06  6
337  01  1
338  01  1
339  07  7
340  03  3
341  03  3
342  03  3
343  05  5
344  69  □P
345  04  04
346  43  RCL
347  55  55
348  65  ×
349  01  1
350  00  0
351  00  0
352  55  ÷
353  43  RCL
354  47  47
355  95  =
356  69  □P
357  06  06
358  06  6
359  01  1
360  03  3
361  06  6
362  02  2
363  04  4
364  01  1
365  03  3
366  69  □P
367  04  04
368  01  1
369  00  0
370  00  0
371  65  ×
372  43  RCL
373  50  50
374  55  ÷
375  43  RCL
376  43  43
377  95  =
378  69  □P
379  06  06
380  55  ÷
381  01  1
382  00  0
383  00  0
384  95  =
385  42  STO
386  54  54
387  65  ×
388  43  RCL
389  48  48
390  95  =
391  42  STO
392  49  49
393  06  6
394  01  1
395  01  1
396  07  7
397  01  1
398  06  6
399  01  1
400  07  7
401  69  □P
402  04  04
403  43  RCL
404  55  55
405  65  ×
406  01  1
407  00  0
408  00  0
409  55  ÷
410  53  (
411  43  RCL
412  47  47
413  85  +
414  43  RCL
415  49  49
416  54  )
417  95  =
418  69  □P
419  06  06
420  02  2
421  02  2
422  06  6
423  03  3
424  02  2
425  06  6
426  02  2
427  03  3
428  69  □P
429  04  04
430  43  RCL
431  41  41
432  65  ×
433  93  .
434  00  0
435  00  0
436  01  1
437  65  ×
438  43  RCL
439  42  42
440  55  ÷
441  06  6
442  00  0
443  95  =
444  42  STO
445  58  58
446  43  RCL
447  53  53
448  55  ÷
449  43  RCL
450  58  58
451  95  =
452  69  □P
453  06  06
454  02  2
455  02  2
456  03  3
457  06  6
458  06  6
459  03  3
460  02  2
461  06  6
462  69  □P
463  04  04
464  43  RCL
465  55  55
466  55  ÷
467  43  RCL
468  58  58
469  95  =
470  69  □P
471  06  06
472  47  CMS
473  69  □P
474  00  00
475  98  ADV
476  98  ADV
477  98  ADV
478  91  R/S
```

5.2.4. Fehlerbetrachtung

Die Fehler bei der Durchführung der Versuche lassen sich in drei Gruppen ordnen.

5.2.4.1. Apparative Ungenauigkeiten

Die Sendeleistung kann mit einer Genauigkeit von ± 5 % vom Skalenwert festgestellt werden. Bei niedrigen Leistungen kann der Fehler ± 1o % betragen.

Die Versuchsdauer wurde mit einer Stoppuhr gemessen und auf ganze Minuten gerundet.

Die Temperatur des Reaktorgefäßes liegt immer 1 bis 2°C niedriger als der auf einem Thermometer im Ölthermostaten abgelesene Wert. Die Verluste werden durch die Zuleitung aus dünnwandigem schwarzen Teflon verursacht.

Die Messgenauigkeit des Rotameters beträgt für Sauerstoff bzw. die anderen verwendeten Gase etwa 1o %.

5.2.4.2. Fehler bei der Versuchsdurchführung

Jeder Versuch hat eine Anlaufphase, in der Sendeleistung, Substanzstrom und evtl. der Sauerstoffstrom einreguliert werden müssen. In dieser Zeit von ca. 1 Minuten sind die Versuchsbedingungen noch nicht auf dem Wert, auf dem sie dann über die restliche Versuchsdauer bleiben. Dieser Fehler wird jedoch als gering eingeschätzt.

5.2.4.3. Fehler bei der Versuchsauswertung

Beim Abwiegen der Produktmengen stellt man fest, daß bei fast allen Plasmaversuchen ein Verlust an Substanz von etwa 1o bis 15 %, teils auch höher, auftritt. Diese Verluste haben zwei Ursachen: Da ist der Polymerbelag an der Reaktorwand, der sich bei einigen Versuchen bildet und es gibt Gase (z.B. H_2), die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs nicht ausgefroren werden. Die Gasverluste sind sicher größer als die Verluste durch Polymerisation,

so daß die Schätzungen bezüglich Polymerer bei den einzelnen Versuchen ungefähr stimmen dürften.

Gase und Polymere sind somit auch nicht im Gaschromatogramm erfaßt worden und auch nicht im Rechenprozeß enthalten.

Bei der Auswertung der Gaschromatogramme wurden artspezifische Korrekturfaktoren nicht angewandt. Dadurch können in den Ausbeuteangaben einzelner Produkte Fehler enthalten sein.

Summiert man die angeführten Fehlermöglichkeiten auf, so ergibt sich, daß die angegebenen Zahlenwerte für Umsatz, Ausbeute je kWh und Schwefelausbeute je kWh ziemlich konservativ sind. Die tatsächlichen Werte dürften immer um etliche Prozent höher liegen (1o - 15 %).

5.3. Die eingesetzten Substanzen

Die für die Versuche im Plasma eingesetzten Substanzen waren entweder kommerzielle Produkte oder sie wurden im Labor synthetisiert. Die Synthese war einige Male notwendig, um sehr reine Ausgangsmaterialien zu erhalten, denn häufig waren die käuflichen Substanzen mit Isomeren verunreinigt, die sich zum Teil sehr schwierig abtrennen ließen.

Die Reinheit aller eingesetzten Verbindungen betrug mindestens 98 %. Die Überprüfung dieses Wertes erfolgt mittels Gaschromatographie.

1. n-Heptylmercaptan

Heptylmercaptan (EGA) wurde bei einem Druck von ca. 1o Torr über eine 8o cm Drehbandkolonne destilliert. Trotz vorheriger Trocknung über $MgSO_4$ schäumte die Substanz in der Destillationsblase stark. Der Siedepunkt betrug 52 °C (Lit. 99 $bp_{696,2}$ 174,5 °C).

2. n-Octylmercaptan

Auch diese Substanz (EGA) wurde mit $MgSO_4$ getrocknet und der Destillation über eine 3o cm Vigreux-Kolonne unterzogen. Der Siedepunkt lag bei bp $_{1o}$ 75 °C (Lit. 1oo bp $_{1o}$ 77 - 78 °C).

3. Cyclohexylmercaptan

Cyclohexylmercaptan (Aldrich) destillierte im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 37 °C über (Lit. 1o1 bp $_{12}$ 41 °C).

4. Thiophenol

Thiophenol (EGA) enthielt einige Prozente Disulfid. Diese konnten jedoch mit einer Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonne beinahe vollständig entfernt werden. Da sich beim Stehenlassen an der Luft ziemlich schnell Disulfide bilden, wurde nur frisch destilliertes Thiophenol für die Versuche verwendet. bp $_{1o}$ 48 °C (Lit. 1o2 bp $_{12}$ 51 °C).

5. Di-n-Heptylthioether

Da das käufliche Produkt mit mehreren Isomeren verunreinigt war, erschien eine Synthese sinnvoll. Nach einer Vorschrift im Organikum [1o3] wurden o,5 Mol (58 g) Heptanol mit 25 g konz. H_2SO_4 unter Eiskühlung versetzt, 127 g 48 %-iger HBr werden zugetropft und 6 Stunden am Rückfluß unter kräftigem Rühren gekocht. Anschließend destilliert man mit Wasserdampf und erhält 62 g Heptylbromid (69 % d. Th.).

In einem Dreihalskolben mit Kühler, Rührer und Tropftrichter löst man 62 g $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ in 45 ml Wasser und 18 ml Methanol. Man setzt 62 g Heptylbromid zu und kocht 6 Stunden unter Rückfluß. Die obenliegende Etherschicht wird abgetrennt, die wässrige Phase ausgeethert und die organische Phase mit 1o %-iger NaOH und anschließend mit H_2O gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat und

destilliert bei 16o °C (Lit. 1o4 bp $_{4,5}$ 141,5 °C) im Wasserstrahlvakuum. Die Substanz schäumt in der Destillationsblase heftig. Man erhält 24 g Diheptylthioether (61 % d.Th.).

6. Di-n-Octyldisulfid

Bei einem Druck von 1o Torr siedete die Substanz (EGA) bei 183 °C (Lit. 1o4 bp $_{4}$ 161,5 °C) und wurde über eine 3o cm Vigreux-Kolonne fraktioniert.

7. Cyclohexylphenylthioether

In einem 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Kühler werden in 275 ml abs. Ethanol 7,8 g Natrium (o,34 Mol) gelöst. Man tropft unter kräftigem Rühren 37 g (o,3 Mol) Thiophenol zu. Danach gibt man langsam 55,5 g Cyclohexylbromid zu. Unter weiterem Rühren erhitzt man die Lösung 3 Stunden zum Sieden. NaBr fällt aus und wird abgefiltert. Den Alkohol zieht man im Vakuum ab und die verbleibende ölige Flüssigkeit wird bei o,5 bis 1 Torr destilliert. Man erhält bei 138 °C (Lit. 1o5 bp $_{o,o5}$ 78,7 bis 8o °C) 41,1 g Cyclohexylphenylthioether (72 % d.Th.). Der Rückstand in der Destillationsblase enthält vor allem Cyclohexylphenyldisulfid.

8. Thioanisol

Thioanisol destillierte im Wasserstrahlvakuum bei 7o °C über eine 3o cm Vigreux-Kolonne (Lit. 1o6 bp $_{12}$ = 74,2°C).

9. Diphenylthioether

Diphenylthioether (EGA) konnte als "Goldlabel"-Produkt (Reinheit > 99%) direkt eingesetzt werden.

1o. Di-n-Heptyldisulfid

In einem 1l Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer werden 25o ml abs. Ethanol 5,1 g Natrium gelöst. Dann gibt man 25 ml Heptylmercaptan (o,16 Mol) zu. Eine Lösung aus 35 g Jod in 2oo ml Ethanol läßt man zu der siedenden Reaktionsmischung langsam zutropfen, bis der

anfangs gelbliche Kolbeninhalt sich braun zu färben beginnt. Das Ethanol wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus einer Mischung aus 2oo ml 1,5 %-igem wässrigem Na_2SO_3 und 2oo ml Benzol geschüttelt. Die Benzolphase wird abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Das gelbliche Produkt trocknet man über Magnesiumsulfat und destilliert über eine 3o cm Vigreux-Kolonne im Wasserstrahlvakuum. Die Ausbeute beträgt 16,6 g (79 % d.Th.) bp $_{1o}$ 164 °C (Lit. 1o7 bp $_5$ 143 - 147 °C).

11. Diphenyldisulfid

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer werden in 2oo ml abs. Ethanol 5,1 g Natrium gelöst. Dann fügt man 2o ml (21,4 g) Thiophenol zu. Eine Lösung von 35 g Jod in 2oo ml abs. Ethanol wird der siedenden Reaktionsmischung langsam zugetropft, bis die anfänglich gelbliche Farbe nach braun umzuschlagen beginnt. Danach zieht man das Ethanol im Vakuum ab, und der Rückstand wird mit einer Mischung aus 2oo ml 1,5 %-iger wässriger Na_2SO_3-Lösung und 2oo ml Benzol aufgenommen und geschüttelt. Man zieht das Benzol der organischen Phase im Vakuum ab. Das noch leicht gelbe feste Produkt wird zwei Mal aus je 5o ml Ethanol umkristallisiert und ist dann farblos. Ausbeute 18,2 g (86 % d. Th.) mp 61 °C (Lit. 1o8 mp = 61,5 °C).

12. Dibenzyldisulfid

Die Substanz (EGA) wurde aus Ethanol umkristallisiert und hatte einen Schmelzpunkt von 59 °C (Lit. 28 mp 59 - 6o°C).

13. Thiophen

Thiophen (EGA) destillierte bei 84 °C bei Normaldruck über. (Lit. 53 bp $_{76o}$ 83,5 - 84 °C).

14. Benzothiophen

Nach der Umkristallisation aus wässrigem Ethanol hatte

Benzothiophen einen Schmelzpunkt von 32 °C (Lit. 1o9 mp = 32 °C).

15. Dibenzothiophen

Einen Schmelzpunkt von 97 °C wies Dibenzothiophen (EGA) auf, nachdem es aus Alkohol umkristallisiert worden war. (Lit. 11o mp = 97 - 98 °C).

16. Thianthren

Thianthren (EGA) hatte einen Schmelzpunkt von 16o °C (Lit. 111 mp = 16o °C).

17. Dibenzothiophen-5,5-dioxid

Diese Substanz wurde nach einer allgemeinen Literaturvorschrift [112] dargestellt. In einem 5oo ml Dreihalskolben mit Rührer und Kühler erwärmt man im Wasserbad 12,6 g Dibenzothiophen und 4o ml 3o %-iges H_2O_2 in 2oo ml Eisessig. Man rührt und hält die Temperatur für eine Stunde auf 9o °C. Nach dem Abkühlen kristallisiert das Sulfon aus und wird aus einem Liter Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 13,o g (88 % d.Th.) mp 23o °C (Lit. 113 = 23o°C).

Um nachzuprüfen, ob Dibenzothiophen-5,5-dioxid schon bei der Destillation für die Plasmareaktion sich zersetzt, wurden 1oo mg in einem dickwandigen Glasrohr eingeschmolzen und für eine Stunde auf 3oo °C gebracht (Aufheizen 3 Stunden, Abkühlen 5 Stunden). Die Substanz wurde völlig unverändert zurückerhalten (Schmelzpunkt, GC).

Für die Auswertung der Versuche mußten die Korrekturfaktoren der einzelnen Produkte bestimmt werden. Dazu verwendet man ein Gemisch, das gleiche Teile von Dibenzofuran, Biphenylen, Fluorenon und Dibenzothiophen-5,5-dioxid enthält. Man untersucht dieses Gemisch im Gaschromatographen unter den gleichen Bedingungen wie die Versuchsanalysen. Bezogen auf Fluorenon = 1 verhalten sich die Peakflächen für die drei anderen Substanzen wie folgt:

Biphenylen	1,53
Dibenzofuran	1,12
Dibenzothiophen-5,5-dioxid	o,68

Damit können nun alle Produktflächen dividiert werden und man erhält die wahre Produktmenge.

Der Versuch G wurde aufgearbeitet, um Biphenylen zu erhalten. Das in der Kühlfalle aufgefangene Gemisch enthält lt. GC 54 Gewichtsprozent unverändertes Ausgangsmaterial und 31 Gewichtsprozent Biphenylen. Aus dem in heißem Etanol aufgenommenen Gemisch kristallisiert beim Abkühlen ein Teil des unverbrauchten Sulfons aus (1,2 g ; nach Behandeln mit Aktivkohle und Umkristallisieren aus Ethanol o,8 g). Bei Chromatographie der zurückgebliebenen Lösung an einer Säule (7o x 3 cm)aus Kieselgel mit Petrolether (6o - 8o °C)/Benzol = 3 : 1 werden Reste vom Sulfon und andere Produkte zurückgehalten und nur Biphenylen und Diebenzofuran gelangen ins Eluat. Mit Zusatz von Aceton zum Laufmittel wird weiteres Sulfon eluiert.(nach Umkristallisieren aus Ethanol o,33 g). Biphenylen und Dibenzofuran werden an einer Säule(7o x 3 cm) aus saurem Aluminiumoxid mit Petrolether (6o - 8o °C)/Benzol = 3 : 1 getrennt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man o,82 g Biphenylen mit Schmelzpunkt 111 °C (Lit. 114 mp = 11o,5 - 111,5 °C). Die Ausbeute an Biphenylen bezogen auf verbrauchtes Dibenzothiophen-5,5-dioxid beträgt vor dem Aufarbeiten 67 %. Das übrige Sulfon ist durch SO-Eliminierung zu Dibenzofuran, Polymerisation und unvollständige Kondensation verloren gegangen. Ausbeute nach den Reinigungsprozessen: 47 %.

18. Benzothiophen-1,1-dioxid

13 g Benzothiophen werden am Rückfluß 2 Stunden bei 9o°C im Wasserbad in 4o ml 3o %-igem H_2O_2 und 2oo ml Eisessig erwärmt. Nach dem Abkühlen im Kühlschrank kristallisiert das Sulfon aus (9,6 g) und wird aus 8oo ml Ethanol umkri-

stallisiert. Ausbeute 8,4 g (5o,2 % d. Th.) mp = 141 °C (Lit. 62 mp = 142 - 143 °C).

19. Fluorenon

Fluorenon wurde aus Ethanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt betrug 85 °C (Lit. 63 mp = 85 - 86 °C).

6. Literaturverzeichnis

1 Miller, S.L., Science 117, 528 (1953)
J. Am. Chem. Soc. 77, 2351 (1955)

2 Bondt, Deimann, van Troostwyk, P.V., Lauwerenburg, Ann. Chim. 21, 48, 58 (1796)

3 von Siemens, W., Pogg. Ann. 1o2, 66, 12o (1857)

4 Pauling, H., Elektrische Luftverbrennung, Verlag W. Knapp, Halle a.d. Saale (1929)

5 Anderson, E.B., Zeitschr. f. Physik, 1o, 54 (1922)

6 Bonhoeffer, K.F., a) Z. Phys. Chem. 113, 199 (1924)
b) Ergeb. Exakt. Naturw. 6, 2o1 (1927)

7 Wood, R.W., Phil. Mag. 44 (6), 538 (1922)

8 Frank-Kamenetskii, D.A., Plasma, the fourth State of Matter, Macmillan (1972)

9 Mc Taggart, F.K., Plasma Chemistry in Electrical Discharges, Elsevier, London (1967)

1o Bayet, M., Guerineau, F., Compt. Rend. Acad. Sci. 239, 1o29, (1954)

11 Drost,H., Plasmachemie, Akademie Verlag Berlin (1978)

12 Knewstubb, P.F., Mass Spectrometry and Ion-Molecule Reaktions, Cambridge University Press (1969)

13 Gould, R.F., (Hrsg.), Ion-Molecule Reactions in the Gas Phase, Adv. in Chem. Series, No. 58, Washington DC (1968)

14 Talrose, V.L., Karachevtsev, G.V., Adv. Mass. Spectrom. 3, 211 (1966)

15 Haug, R., Zulassungsarbeit Tübingen (1976)

16 Gerthsen, Chr., Kneser, H.O., Physik, Springer, Berlin (1969)

17 Alther, J.G., Umschuld, H.M., US-Pat. 25o4o58 v. 11.April 195o, Chem. Abstr. 44 5575 b (195o)

18 Kruppa,G., Dissertation, Tübingen (1974)

19 Skramstad, J., Smedsrud, B., Acta Chem. Scand. B 31 625 (1977)

2o Fjeldstad, P.E., Undheim,K., Acta Chem. Scand. B 3o 375 (1976)

21 Cottrell,T.L., The strength of chemical bonds, Butterworth, London (1958) S. 275 ff.

22 Schulz, H., Munir,M., Erdöl + Kohle - Erdgas,1 , 14, (1972)

23 Haines, W.E., Cook, G.L., Ball, J.S., J. Am. Chem. Soc. 78, 5213 (1956)

24 Landa,S., Mrnková, A., Coll. Czech. Chem. Commun. 31 22o2 (1966)

25 Pavlyuchenko,K.V., Shevchik, A.M., Gordash, Yu.T., Telegina, T.K., Ser. Fiz-Tekhn. Navuk 4, 78 (1963)

26 Levi, E.J., Stahl, W.A., Anal. Chem. 33, 7o7 (1961)

27 Arnold, R.C., Launer, P.J., Lien, A.P., Anal. Chem. 24, 1741 (1952)

28 Liu, K.T., Tong, Y.C., Synthesis 9, 669 (1978)

29 Cope, A.C., Farkas, E., J. Org. Chem. 19, 385 (1954)

3o Pryor, W.A., Olsen, E.G., J. Am. Chem. Soc. 1oo, 2852 (1978)

31 Rollmann, L.D., J. Catal. 46, 243 (1977)

32 Ivanova, G.M., Klochkova, L.G., Nalchmanovich, A.S., Deryagina,E.N., Voronkov, M.G., Tezisy Dokl. Nauchn. Sess. Khim. Tekhnol. Org. Soedin. Sery Sernistykh Neftei 13. (1974) 19o, Herausg. Gal'pern, G.D., "Zinatne" Riga USSR Chem. Abstr. 86, 29551s (1977)

33 Lawesson,S.-O., Madsen, J.O., Schroll, G., Bowie, J.H., Williams, D.H., Acta Chem. Scand. 2o, 2325 (1966)

34 Fine, D.H., Westmore, J.B., Chemical Commun. 273 (1969)

35 Koppová, A., Zapletal, V., Růžička, V., Soukup, J., Coll. Czech. Chem. Commun. 38, 2472 (1973)

36 Kartsivadze, I.N., Thushurashvili, R.G., Nanobashvili, E.M., in: Mater. Konf. Molodykh Nauchn. Sotr.-Akad. Nauk Gruz. SSR, 54 (1976) Chem. Abstr. 89, 138319e (1978)

37 Obolentsev, R.D., Lebedeva, M.N., Kreis, E.A., Lyapina, N.K., Soskova, L.M., Filial 7, 18o (1964) Chem. Abstr. 63, 1633e (1965)

38 Back, M.H., Sehon, A.H., Can. J. Chem. 38, 1o76 (196o)

39 Thyrion, F.C., J. Phys. Chem. 77, 1478 (1973)

4o Tatematsu, A., Inoue, S., Tetrahedron Lett. 38, 46o9 (1966)

41 Bowie, J.H., Lawesson, S.-O., Madson, J.Ø., Schroll,G., Williams, D.H., J. Chem. Soc. B. 951 (1966)

42 Oschima,S., Fujii,K., Nakai,M., Shitsuryo Bunseki 14, 2o9 (1966), Chem. Abstr. 69, 6o461k (1968)

43 Sergienko, S.R., Perchenco, V.N., Mikhnovskaya, A.A., Akad. Nauk. SSR, Bashkirsk Filial 3,353 (196o), Chem. Abstr. 57, 1o982 (1962)

44 Tits-Skvortsova, A.N., Leonova, A.I., Levina, S.Ya., Karaseva, E.A., Zhur. Obshchei. Khim. 23 3o3 (1953), Chem. Abstr. 48, 2637 (1954)

45 Zeller,K.P., Petersen, H., Synthesis, 532 (1975)

46 Madsen, J.Ø., Nolde,C., Lawesson, S.-O., Schroll, G., Bowie, J.H., Williams, D.H., Tetrahedr. Lett. 49 4377 (1965)

47 Eland, J.H.D., Danby, C.J., J. Chem. Soc. 5935 (1965)

48 Graebe, C., Liebigs Ann. Chem. 174, 177 (1874)

49 Schmidt,U., Müller, A., Markau, K., Chem. Ber. 97,I, 4o5 (1964)

5o Schaafsma, Y., Bickel, A.F., Kooyman,E.C., Tetrahedron 1o, 76 (196o)

51 Bowie,J.H., Lawesson,S.-O., Madson, J.Ø., Nolde,C., Schroll, G., Williams, D.H., J. Chem. Soc. (B), 946 (1966)

52 Klemm, L.H., Karchesy, J.J., Mc Coy, D.R., Phosphorus and Sulfur, 7, 9 (1979)

53 Hurd, C.D., Levetan, R.V., Macon, A.R., J. Am. Chem. Soc., 84, 4515 (1962)

54 Massot, R., Cornu, A., Compilation of Mass Spectral Data, Heyden and Son, France (1966)

55 Schmid, H.K., Walter, H.-G., mündliche Mitteilung über Versuche zur Diplomarbeit, Tübingen 1980

56 Pailer, M., Grünhaus, H., Monatsh. f. Chemie, 104, 312 (1973)

57 Pailer, M., Berner-Fenz, L., Monatsh. f. Chemie, 104, 339 (1973)

58 Richter, F.P., Williams, A.L., Meisel, S.L., J. Am. Chem. Soc., 78, 2166 (1956)

59 Yamada, M., Koru Taru, 12, 8 (1960), Chem. Abstr. 60, 11978 (1964)

60 Haines, W.E., Helm, R.V., Cook, G.L., Ball, J.S., J. Phys. Chem. 60, 549 (1956)

61 Porter, Q.N., Aust. J. Chem. 20, 103 (1967)

62 Bordwell,F.G., Lampert, B.B., Mc Kellin, W.H., J.Am. Chem. Soc., 71, 1702 (1949)

63 Sieglitz, A., Ber. d. dtsch. Chem. Ges. 57, 316 (1924)

64 Carruthers, W., Douglas, A.G., J. Chem. Soc. 2813 (1959)

65 Pailer,M., Grünhaus, H., Monatsh. f. Chemie, 104, 312 (1973)

66 Ashby,J., Cook,C.C., Adv. heterocycl. chem. 16, 181, (1974)

67 Wisemann, G.E., Gould, E.S., J. Am. Chem. Soc., 76, 1706 (1954)

68 Papadopoulos, R., Wilson, M.J.G., Chemistry and Industry, March 6, 427 (1965)

69 Madison, J.J., Roberts, R.M., Ind. eng. Chem. 50, 237 (1958)

70 Heiss, J., Zeller, K.-P., Zeeh, B., Tetrahedron 24, 3255 (1968)

71 Patterson, J.A., Conary, R.E., Mc Cleary, R.F., Culnane, C.H., Ruidisch, L.E., Holder, C.B., World Petrol. Congr. Proc. 5. N.Y. 4 309 (1959) Chem. Abstr. 58, 4495 (1963)

72 Rosskamp, G., Dissertation Tübingen (1972)

73 Voronkov, M.G., Klochkova, L.G., Ivanova, G.M., Deryagina, E.N., Tezisy Dokl. Nauchn. Sess. Khim. Tekhnol. Org. Soedin. Sernistykh Neftei, 13 th, 189 (1974), Chem. Abstr. 86, 29724a (1977)

74 Saint-Ruf, G., Servoin-Sidoine, J., Coic, J.P., J. Heterocycl. Chem. 287 (1974)

75 Lynton, H., Cox, E.G., J. Chem. Soc. 4886 (1956)

76 Grütze, J., Vögtle, F., Chem Ber. 11o, 1978 (1977)

77 Vögtle, F., Grütze, J., Angew. Chem. 87, 543 (1975)

78 Haenel, M., Flatow, A., Taglieber, V., Staab, H.A., Tetrahedr. Lett. 1733 (1977)

79 Heldt, W.Z., J. Org. Chem. 3o, 3897 (1965)

8o Cava, M.P., Deana, A.A., J.Am. Chem. Soc., 81, 4266 (1959)

81 Fields, E.K., Meyerson, S., J. Am. Chem. Soc., 88, 2836 (1966)

82 Kharash, N., Khodair, A.I.A., Chem. Commun. 2, 98 (1967)

83 Kevan,L., Hall, P.L., Kaiser, E.T., J. Phys. Chem. 7o, 853, (1966)

84 Bowie, J.H., Williams, D.H., Lawesson, S.-O., Madson, J.Ø., Nolde, C., Schroll, G., Tetrahedron, 22, 3515 (1966)

85 Aplin, R.T., Bailey, K., J. Chem. Soc.,B, 1, 513 (1967)

86 Smakman, R., De Boer, Th. J., Org. Mass Spectrom. 3, 1561 (197o)

87 Meyerson, S., Drews, H., Fields, E.K., Analyt. Chem. 36, 1294 (1964)

88 Lothrop, W.C., J. Am. Chem. Soc., 63, 1187 (1941)

89 Logullo, F.M., Seitz, A.H., Friedman, L., Org. Synth. 48, 12 (1968)

9o Wittig, G., Herwig, W., Chem. Ber. 87, 1511 (1954)

91 Baker, W., Boarland, M.P.V., Mc Omie, J.F.W., J. Chem. Soc. 1476 (1954)

92 Suhr, H., Weiss, R.I., Angew. Chem. 82, 295 (197o)

93 Szabo, A., Dissertation, Tübingen, (1975)

94 Davies, W., James, F.C., Middleton, S., Porter, Q.N., J. Chem. Soc., 1565 (1955)

95 Davies, W., Porter, Q.N., Wilmshurst, J.R., J. Chem. Soc., 3366 (1957)

96 Mustafa, A., Zayed, S.M.A.D., J. Am. Chem. Soc. 78, 6174 (1956)

97 Davies, W., James, F.C., J. Chem. Soc. 314 (1955)

98 Beynon, J., Lester, G.R., Williams, A.E., J. Phys. Chem. 63, 1861 (1959)

99 Mathias, S., Filho, E.d.C., J. Phys. Chem. 62, 1427 (1958)

1oo Bateman,L., Glazebrook, R.W., Moore, C.G., Porter,M., Ross, G.W., Saville, R.W., J. Chem. Soc. 2838 (1958)

1o1 Naylor, R.F., J. Chem. Soc. 1532 (1947)

1o2 Böhme, H., Wagner, J., Ber. d. dtsch. Chem. Ges. 75 6o6 (1942)

1o3 Autorenkollektiv, Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1972)

1o4 Vogel,A.J., Cowan, D.M., J. Chem. Soc., 16 (1943)

1o5 Boothe, T.E., Greene, J.L.,jr., Shevlin, P.B., J. Am. Chem. Soc., 98, 951 (1976)

1o6 Kahovec, L, Reitz, A.W., Monatsh. f. Chemie, 69, 363 (1936)

1o7 Westlake, H.E.,jr., Dougherty, G., J. Am. Chem Soc. 64, 149 (1942)

1o8 Waters, W.A., J. Chem. Soc., 113 (1937)

1o9 Bezdrik, A., Friedländer, P., Koeniger, P., Ber. d. dtsch. Chem. Ges. 41, 227 (19o8)

11o Schönberg, A., Ber. d. dtsch. Chem. Ges., 56, 2275 (1923)

111 Ray, J.N., J. Chem. Soc. 117, 1335 (1920)

112 Schöberl, A., Wagner, A., Herstellung von Sulfonen, in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd IX, S. 227, Thieme, Stuttgart 1955

113 Kruber, O., Ber. d. dtsch. Chem. Ges., 53, 1566, (1920)

114 Heaney, H., Mann, F.G., Millar, J.T., J. Chem. Soc. 3936, (1957)

L e b e n s l a u f

Am 15. März 1951 wurde ich, Peter Henne, als Sohn des technischen Angestellten Reinhold Henne und seiner Ehefrau Ella, geborene Ruck, in Göppingen geboren.

Von 1957 bis 1960 besuchte ich die Volksschule in Göppingen und wechselte anschließend auf das dortige Hohenstaufen-Gymnasium. Im Sommer 1969 legte ich die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1969/70 begann ich das Studium der Chemie und der Geographie an der Universität Tübingen. Im Sommersemester 1971 bestand ich in Geographie und im September 1971 in Chemie die Zwischenprüfung. Das Staatsexamen für das Lehramt an Gymnasien legte ich im Sommersemester 1974 in Chemie, das Staatsexamen in Geographie im Sommersemester 1975 ab.

Zwischen den beiden Terminen erstellte ich meine Zulassungsarbeit in Chemie bei Prof. Dr. H. Suhr: "Cyclisierungen im Plasma einer Hochfrequenzglimmentladung". Seit dem Wintersemester 1975 arbeitete ich an meiner Doktorarbeit "Plasmaentschwefelung von Mercaptanen, Thioethern, Disulfiden und Sulfonen" am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Suhr. Die vorliegende Arbeit wurde im Winter 1979/80 abgeschlossen.

Meine akademischen Lehrer waren folgende Damen und Herren Professoren und Dozenten:

Bayer, Blume, Brücher, Gelinek, Gönnenwein, Hanack, Häfelinger, Karger, Kemmler-Sack, Krüger, Lindner, Mauser, Meier, Eu. Müller, Oelkrug, Pauschmann, Pausewang, Pracht, Rau, Rieker, Rüdorff, Rundel, Schief, Schlegel, Schröder, Schwegler, Schweizer, Seelig, Stegmann, Suhr, Westphal, Wilhelmy, Zeller,